

**Quantenchemische Berechnungen von Übergangsmetallkomplexen mit Liganden aus den ersten vier Hauptgruppen**

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

(Dr.rer.nat.)

dem

Fachbereich Chemie

der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Christian Boehme

aus Lüdenscheid

Marburg/Lahn 1998

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg  
als Dissertation am 27. April 1998  
angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. G. Frenking  
Zweitgutachter: Prof. Dr. W. Petz

Tag der mündlichen Prüfung am 6. Mai 1998.

FürMichi&Maggy



## VORWORT

Die vorliegende Arbeit wurde vom Januar 1995 bis zum April 1998 am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg angefertigt. Betreut wurde sie von Prof. Dr. Gernot Frenking, dem ich sehr herzlich für die interessante Themensstellung, die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen und die vielen interessanten und hilfreichen Diskussionen danken möchte.

Den Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für die angenehme Atmosphäre und stete Hilfsbereitschaft. Besonderer Dank gebührt Herrn Michael Diebihofen für die gründliche Korrektur der Arbeit, Dr. Sergei Vyboishchikov und Dr. Ulrich Pidun für die gute Zusammenarbeit an Teilprojekten, Herrn Thomas Wagener für eine Vielzahl technischer Hilfen und Dr. Stefan Daprich für einen sehr guten Tip.

Prof. Dr. Roland Fischer und Dr. Jurij Weiß danke ich für interessante Diskussionen und Anregungen.

Den Mitarbeitern der Rechenzentren der Universitäten Marburg und Darmstadt und des Kernforschungszentrums Jülich danke ich für die Betreuung der verwendeten Computer.

Schließlich danke ich meinen Eltern für ihre Unterstützung und meiner Verlobten Michaela für ihr Verständnis und ihre geduldige, liebevolle Ermunterung.

Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden bereits teilweise veröffentlicht:

- 1) C. Boehme and G. Frenking: „Electronic Structure of Stable Carbenes, Silylenes, and Germylenes“, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 2039 (1996).
- 2) J. Weiß, D. Stetzkamp, B. Nuber, R. A. Fischer, C. Boehme, G. Frenking: „ $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Al-Fe(CO)}_4]$  - Synthese, Struktur, Bindungsverhältnisse“, *Angew. Chem.*, **109**, 95 (1997).



# INHALTSVERZEICHNIS

1. EINFÜHRUNG	1
2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN	2
2.1. Die Berechnung der Molekülenergie	2
2.1.1. Die Schrödinger-Gleichung	2
2.1.2. Das Hartree-Fock-Verfahren	3
2.1.3. Der LCAO-Ansatz und atomzentrierte Basisfunktionen	5
2.1.4. Møller-Plesset Störungstheorie	7
2.1.5. Coupled-Cluster-Verfahren	9
2.1.6. Dichtefunktionaltheorie	10
2.1.7. Pseudopotentiale	13
2.1.8. Optimierung der Molekülgeometrie	14
2.2. Die elektronische Struktur der Moleküle	16
2.2.1. Die topologische Analyse der Elektronendichten nach Bader	16
2.2.2. Die NBO-Analyse	18
2.2.3. Die CDA	20
3. CARBENE, SILYLENE UND GERMYLENE DES ARDUENGO-TYPS	22
3.1. Einführung	22
3.2. Methoden	25
3.3. Die Carbene	27
3.3.1. Geometrien	27
3.3.2. Hydrierungen und isodesmische Reaktionen	28
3.3.4. Magnetische Eigenschaften	31
3.3.5. Dioxocarbene	32
3.3.6. Reaktionen der Diaminocarbene	33
3.3.7. NBO-Analyse	36
3.3.8. Das Aminocarben	39
3.3.9. Zusammenfassung	40
3.4. Die Silylene und Germylene	42
3.4.1. Die Geometrien	42
3.4.2. Hydrierungen und isodesmische Reaktionen	43

3.4.3. Magnetische Eigenschaften	46
3.4.4. NBO-Analyse	46
3.4.5. Zusammenfassung	48
4. KOMPLEXE DER CARBENE, SILYLENE UND GERMYLENE VOM ARDUENGO-TYP MIT METALLENDER GRUPPE 11	51
4.1. Einführung	51
4.2. Methoden	52
4.3. Die Carbenkomplexe	53
4.3.1. Die Geometrien	53
4.3.2. NBO-Analyse und magnetische Eigenschaften	55
4.3.3. Dietopologische Analyse der Elektronendichte	57
4.3.4. Die CDA	58
4.3.5. Die M-C-Dissoziationsenergien	59
4.3.6. Zusammenfassung	60
4.4. Die Silylen- und Germylenkomplexe	62
4.4.1. Die Geometrien	62
4.4.2. NBO-Analyse und magnetische Eigenschaften	63
4.4.3. Dietopologische Analyse der Elektronendichte	65
4.4.4. Die CDA	66
4.4.5. Die M-X-Dissoziationsenergien	67
4.4.6. Zusammenfassung	68
5. DONORSTABILISIERTE ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXE VON ELEMENTEN DER ERSTEN VIER HAUPTGRUPPEN	70
5.1. Einführung	70
5.2. Methoden	71
5.3. Komplexe mit den Liganden $\text{XC}(\text{NH}_3)_2$ ( $\text{X} = \text{C, Si, Ge, Sn, Pb}$ )	73
5.3.1. Die Geometrien	73
5.3.2. Die nicht donorstabilisierten Verbindungen	75
5.3.3. Die Dissoziationsenergien	76
5.3.4. NBO-Analyse	78
5.3.5. Die CDA	79
5.3.6. Zusammenfassung	81
5.4. Komplexe mit den Liganden $\text{XC}(\text{NH}_3)_2$ ( $\text{X} = \text{B, Al, Ga, In, Tl}$ )	82



5.4.1. Die Geometrien	82
5.4.2. Die nichtdonorstabilisierten Verbindungen	86
5.4.3. Galliumkomplex mit Gallium in der formalen Oxidationsstufe III	87
5.4.4. Die Dissoziationsenergien	88
5.4.5. NBO-Analyse	92
5.4.6. Die CDA	95
5.4.7. Zusammenfassung	97
5.5. Komplexe mit den Liganden $X(\text{NH}_3)_3$ ( $X = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) und $[X(\text{NH}_3)_3]^-$ ( $X = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ )	99
5.5.1. Die Geometrien	99
5.5.2. Die basenfreien Verbindungen	103
5.5.3. Die Dissoziationsenergien	105
5.5.4. NBO-Analyse	108
5.5.5. Die CDA	110
5.5.6. Zusammenfassung	111
5.6. Der Regenschirmeffekt	113
6. ZUSAMMENFASSUNG	115
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	117
LITERATURVERZEICHNIS	118



## 1. EINFÜHRUNG

Die Komplexchemie der Übergangsmetalle besteht im Wesentlichen aus Komplexen mit Liganden, die auf Kohlenstoff und Elementen der Gruppen 15 bis 17 basieren. Bis auf das umfangreiche Gebiet der Organometallchemie ist die Zahl der charakterisierten Komplexe mit Liganden aus den niedrigeren Hauptgruppen 1, 2, 13 und 14 vergleichsweise gering, wobei das Silizium aufgrund seiner Ähnlichkeiten zum Kohlenstoff noch am ehesten eine Ausnahme darstellt. Das Interesse an solchen Komplexen hat in den letzten Jahren jedoch stark zugenommen, zum Teil aufgrund der möglichen Anwendbarkeit in der Kontaktbildung zwischen Leitern und Halbleitern<sup>1</sup>, zum Teil aber auch, weil es sich hier um ein Gebiet handelt, das sowohl der Synthesechemie als auch der Bindungstheorie noch viel Raum für Forschung bietet.

Der Entwicklungsstand der Computertechnologie macht es möglich, Fragen der Bindungstheorie mit *ab initio* Methoden zu untersuchen, also ausgehend von der mathematischen Beschreibung quantenmechanischer Mehrteilchensysteme. Die dabei entstehenden Formeln lassen sich prinzipiell nicht exakt lösen. Es existieren jedoch Näherungen, die auf aktuellen Großrechnern eine zuverlässige Beschreibung von Molekülen mit zwanzig oder sogar noch mehr Atomen erlauben, Wasserstoffatome nicht mitgezählt. Auch die Anwendung dieser Methoden im Bereich der Übergangsmetallchemie ist inzwischen Routine geworden.

In der vorliegenden Arbeit soll die chemische Bindung in einigen Komplexen zwischen Übergangsmetallen und Elementen der ersten vier Hauptgruppen mittels *ab initio* Methoden untersucht werden. Dabei kommen sowohl auf der Wellenfunktions- als auch auf der Elektronendichtebasierende Methoden zum Einsatz. Im folgenden Kapitel werden die theoretischen Grundlagen der verwendeten Methoden dargestellt. Kapitel 3 befaßt sich mit einigen Liganden, nämlich Carbenen, Silylenen und Germynen, die sich von den Arduengo-Carbenen<sup>2</sup> ableiten lassen. In Kapitel 4 werden Komplexe dieser Liganden mit Elementen der Kupfer Gruppe behandelt. Schließlich werden in Kapitel 5 Komplexe mit Liganden, in denen Elemente der ersten vier Hauptgruppen formal genau ein freies Elektronenpaar besitzen, beschrieben. Außerdem werden diese Komplexe mit solchen verglichen, die sich aus einem Übergangsmetallat und einem Hauptgruppenkation bilden lassen.

## 2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

### 2.1. Die Berechnung der Molekülenergie

#### 2.1.1. Die Schrödinger-Gleichung

Die Schrödinger-Gleichung<sup>3</sup> beschreibt ein Molekül mittels der sogenannten Wellenfunktion  $\Psi(r, t)$  abhängig von den Koordinaten seiner Atomkerne und Elektronen  $r$  und der Zeit  $t$ . Diese Arbeit befaßt sich ausschließlich mit stationären Zuständen, für die die Wellenfunktion als ein Produkt aus einem zeitabhängigen und einem von den Teilchenkoordinaten abhängigen Teil geschrieben werden kann. Nach Abtrennung des zeitabhängigen Teils ergibt sich die Energie  $E$  eines solchen Zustandes aus der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung:

$$\mathbf{H}\Psi(r) = E\Psi(r) \quad (2.1.).$$

ist der Hamilton-Operator und die Wellenfunktion  $\Psi(r)$  eine seiner Eigenfunktionen mit der Energie des durch sie beschriebenen Zustandes  $E$  als Eigenwert. Im nichtrelativistischen Fall hat der Hamilton-Operator in atomaren Einheiten folgende Form für ein System aus  $N$  Atomkernen und  $n$  Elektronen:

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^n \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_A^N \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_i^n \sum_A^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_A^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.2.).$$

Die Indizes  $i$  und  $j$  bezeichnen die Elektronen,  $A$  und  $B$  die Atomkerne.  $M_A$  ist die Masse des Kernes  $A$  im Verhältnis zur Masse eines Elektrons,  $Z_A$  seine Ladung,  $r_{iA}$  der Abstand des Elektrons  $i$  zum Kern  $A$ ,  $r_{ij}$  der Abstand des Elektrons  $i$  zum Elektron  $j$  und  $R_{AB}$  der Abstand des Kernes  $A$  zum Kern  $B$ . Die beiden ersten Terme sind die Operatoren für die kinetische Energie der Elektronen und der Kerne, der dritte Term ist die potentielle Energie der Elektron-Kern-Anziehung und die beiden letzten Terme die potentielle Energie der Elektron-Elektron- und der Kern-Kern-Abstoßung.

Die Masse der Atomkerne ist um drei Größenordnungen höher als die der Elektronen. Man macht daher nur einen kleinen Fehler, wenn man die Bewegung der Elektronen von der der

Kerne separiert. Der Hamilton-Operator für die Energie der Elektronen im Feld der Kerne ist dann:

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^n \nabla_i^2 - \sum_i^n \sum_A^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.3.).$$

Läßt man diesen Operator auf die lediglich von den Koordinaten der Elektronen abhängige elektronische Wellenfunktion wirken, so erhält man analog zu (2.1.) den zugehörigen Energieeigenwert und damit die elektronische Energie des beschriebenen Zustandes. Die Gesamtenergie des Moleküls ergibt sich dann als die Summe der elektronischen Energie und der Energie der klassischen Kern-Kern-Abstoßung. Diese *clamped nuclei* Näherung ist ein Spezialfall der Born-Oppenheimer-Näherung.<sup>4</sup> Die mit ihr berechnete Gesamtenergie hängt direkt von den Koordinaten aller Elektronen und parametrisch von den Koordinaten der Atomkerne ab.

### 2.1.2. Das Hartree-Fock-Verfahren

Nach der Anwendung der *clamped nuclei* Näherung ist die Wellenfunktion eines  $n$ -Elektronensystems noch immer direkt abhängig von den  $3n$  Raum- und  $n$  Spinkoordinaten der Elektronen. Aufgrund des Terms der interelektronischen Abstoßung im Hamilton-Operator läßt sich die Schrödinger-Gleichung nicht weiter separieren. Daher ist eine exakte Lösung nicht möglich und weitere Näherungen sind notwendig.

Dazu betrachten wir die Wellenfunktion des Elektrons im Wasserstoffatom. Sie läßt sich ausdrücken als ein Produkt aus einem von seinen Raumkoordinaten abhängigen Teil und einem von seiner Spinkoordinate abhängigen Teil:

$$\mu(1) = \psi(q_1) \cdot \alpha(s_1) \text{ oder } \mu(1) = \psi(q_1) \cdot \beta(s_1) \quad (2.4.).$$

$\psi$  wird als Raumorbital oder einfach Orbital bezeichnet,  $\alpha$  und  $\beta$  beschreiben die beiden möglichen Spinzustände des Elektrons. Das Produkt  $\mu$  wird Spinorbital genannt. Es stellt sich nun die Frage, ob sich ein  $n$ -Elektronensystem auch durch  $n$  Spinorbitale beschreiben läßt.

Dazu ordnet man jedem Elektron des Systems ein Spinorbital  $\mu_i$  zu. Der einfachste Ansatz für die Gesamtwellenfunktion ist dann ein Produkt aus diesen Spinorbitalen. Ein solches Hartree-Produkt<sup>5</sup> erfüllt allerdings nicht das Antisymmetrieprinzip von Pauli.<sup>6</sup> Daher wählt man stattdessen eine antisymmetrische Linearkombination aller durch Austausch der Elektronen unter

den Spinorbitalen  $\mu_i$  darstellbaren Hartree-Produkte. Diese Näherung der Gesamtwellenfunktion  $\Phi$  lässt sich dann durch eine Slater-Determinante<sup>7</sup> beschreiben:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \mu_1(1) & \mu_2(1) & \dots & \mu_n(1) \\ \mu_1(2) & & & \vdots \\ \vdots & & & \vdots \\ \mu_1(n) & \dots & \dots & \mu_n(n) \end{vmatrix} \quad (2.5.).$$

Entscheidend für die Qualität dieses Ansatzes ist n<sup>8</sup> und die Form der Spinorbitale. Den bestmöglichen Satz von Spinorbitalen erhält man durch Anwendung des Variationsprinzips,<sup>8</sup> nachdem für eine Näherung der Gesamtwellenfunktion  $\Phi$  gilt:

$$W = \frac{\int \Phi^* \mathbf{H} \Phi d\tau}{\int \Phi^* \Phi d\tau} \geq E \quad (2.6.),$$

wobei  $W$  das Variationsintegral und  $E$  die wahre Gesamtenergie des  $n$ -Elektronensystems ist. Durch Minimierung des Funktionals  $W$  bezüglich  $\Phi$  und Diagonalisierung der Matrix der Energieeigenwerte erhält man einen Satz von Eigenwertgleichungen

$$\mathbf{F}(1)\mu_i(1) = \varepsilon_i \mu_i(1) \quad (2.7.),$$

aus denen sich die optimalen Spinorbitale gewinnen lassen. Der Fock-Operator  $\mathbf{F}$  hat die Form:

$$\mathbf{F}(1) = \mathbf{h}^{core}(1) + \sum_j^n \mathbf{j}_j(1) - \mathbf{k}_j(1) \quad (2.8.).$$

Ersetzt sich zusammen aus dem Einelektronenoperator  $\mathbf{h}^{core}$

$$\mathbf{h}^{core}(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A^N \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (2.9.)$$

und Summen von Zweielektronenoperatoren, den Coulomb-Operatoren  $\mathbf{j}_j$  und den Austauschoperatoren  $\mathbf{k}_j$ :

$$\mathbf{j}_j(1) = \int |\mu_j(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} dx_2 \quad \mathbf{k}_j(1) = \int \mu_j^*(2) \mathbf{P}_{12} \frac{1}{r_{12}} \mu_j(2) dx_2 \quad (2.10.).$$

$\mathbf{h}^{core}$  und  $\mathbf{j}_j$  lassen sich klassisch verstehen.  $\mathbf{h}^{core}$  ist der Operator der kinetischen Energie eines Elektrons plus der durch die Anziehung der Kerne bedingten potentiellen Energie,  $\mathbf{j}_j$  ist der Operator der gemittelten Abstoßung eines Elektrons im Spinorbital  $\mu_j$ .  $\mathbf{k}_j$  ist ein nicht-klassischer Operator und ergibt sich aus dem auf dem Antisymmetrieprinzip beruhenden Korrelation von Elektronen gleichen Spins.

Wie aus (2.10.) ersichtlich, enthält der Fock-Operator seine Eigenfunktionen. Die Eigenwertprobleme (2.7.) lassen sich daher nur iterativ lösen, indem, beginnend mit einer Abschätzung der Spinorbitale, wiederholt der Fock-Operator aus den vorhandenen Spinorbitalen aufgebaut und mit seiner Hilfe ein neuer Satz Spinorbitale gebildet wird, bis sich die Spinorbitale von aufeinanderfolgenden Iterationen im Rahmen eines festgelegten Schwellenwertes nicht mehr unterscheiden. Die so erhaltenen Spinorbitale sind selbstkonsistent, weshalb das Verfahren *self consistent field (SCF)* genannt wird.

Das beschriebene Verfahren läßt sich vereinfachen, indem man für geschlossenschalige Systeme Paare von Spinorbitalen mit unterschiedlicher Spinfunktion  $\alpha$  oder  $\beta$ , aber identischem Raumorbital  $\psi_i$  bildet. Da der Fock-Operator keine Spin-Operatoren enthält, reduziert sich die Zahl der zu berücksichtigenden Orbitale dadurch auf die Hälfte. Man spricht vom *restricted Hartree-Fock (RHF)* Verfahren. Ohne die Beschränkung auf paarweise zu besetzende Raumorbitale spricht man konsequenterweise vom *unrestricted Hartree-Fock (UHF)* Verfahren.

### 2.1.3. Der LCAO-Ansatz und atomzentrierte Basisfunktionen

Es ist möglich, die HF-Gleichungen numerisch zu lösen. Allerdings ist dies selbst für kleine Moleküle sehr aufwendig. Ein Ausweg aus diesem Dilemma ist die Beschränkung der als Orbitale zulässigen Testfunktionen  $\phi_i$  auf solche, die sich als Linearkombinationen eines Satzes von feststehenden Basisfunktionen entwickeln lassen:

$$\phi_i = \sum_s c_{si} \chi_s \quad (2.11.).$$

Setzt man diesen Ansatz in die HF-Gleichungen ein, so gelangt man durch Multiplikation von links mit  $\chi_r$  und anschließender Integration zu den Roothaan-Hall-Gleichungen:<sup>9,10</sup>

$$\sum_s c_{si} F_{rs} = \epsilon_i \sum_s c_{si} S_{rs} \quad (2.12.).$$

$$F_{rs} = \langle \chi_r | \mathbf{F} | \chi_s \rangle \quad S_{rs} = \langle \chi_r | \chi_s \rangle$$

Betrachtet man die  $c_{si}$  als Elemente der Koeffizientenmatrix  $\mathbf{C}$ , die  $F_{rs}$  als Elemente der Fock-Matrix  $\mathbf{F}$ , die  $S_{rs}$  als Elemente der Überlappungsmatrix  $\mathbf{S}$  und die  $\epsilon_i$  als Elemente der diagonalen Matrix der Energieeigenwerte  $\boldsymbol{\epsilon}$ , so gelangt man zur Matrixschreibweise der Roothaan-Hall-Gleichungen:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\epsilon} \quad (2.13.).$$

Da der Fock-Operator in den Roothaan-Hall-Gleichungen von den Entwicklungskoeffizienten  $c_{si}$  abhängt, lassen auch sie sich nur iterativ lösen. Nach der Orthogonalisierung der Basisfunktionen wird einerseits Ansatz für die Koeffizientenmatrix gemacht und mittels dieser eine Fock-Matrix gebildet. Diese wird diagonalisiert, wodurch man eine neue Koeffizientenmatrix erhält. Das Verfahren wird bis zur Selbstkonsistenz wiederholt. Der Vorteil dieser Vorgehensweise liegt in der Verwendung effizienter Algorithmen zur Matrixdiagonalisierung. Die Entwicklung der Orbitale als eine Linearkombination von Basisfunktionen ist nur dann exakt, wenn die dafür verwendeten Funktionen  $\{\chi_s\}$  einen vollständigen Satz bilden. Dies ist allerdings nicht praktikabel. Die Notwendigkeit, einen unvollständigen Basissatz zu verwenden, bedeutet eine weitere Näherung, deren Qualität von der Zahl und der gewählten Form der Basisfunktionen abhängt. Ausgehend von der Vorstellung, daß sich ein Molekül als Summe seiner Atome darstellen läßt, verwendet man in der Regel die atomenzentrierten Funktionen, deren Form von den Orbitalen wasserstoffähnlicher Atome abgeleitet ist und die daher Atomorbitale genannt werden. Man nennt dies das *linear combination of atomic orbitals (LCAO)* Verfahren. Üblicherweise verwendet man Funktionen vom Gauß-Typ<sup>11</sup>

$$g_{ijk} = N x^i y^j z^k e^{-\alpha r^2} \quad (2.14.)$$



oder Linearkombinationen solcher Funktionen. Gauß-Funktionen sind zwar keine gute Annäherung an echte Atomorbitale, sie besitzen aber Vorteile bei der Berechnung der Integrale, weshalb ihre Unzulänglichkeiten durch die Verwendung einer großen Zahl von Funktionen ausgeglichen werden können.

#### 2.1.4. Møller-Plesset Störungstheorie

Aufgrund des Antisymmetrieprinzips und der Coulomb-Abstoßung steigt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons mit dem Abstand zu den anderen Elektronen. Das bedeutet, daß die Bewegung aller Elektronen korreliert ist. Der Effekt des Antisymmetrieprinzips wird im HF-Verfahren durch den Austauschoperator berücksichtigt, die Coulomb-Abstoßung wird dagegen nur als Wechselwirkung mit dem gemittelten Potential der besetzten Spinorbitale einbezogen. Der dadurch entstehende Fehler macht die Ergebnisse des HF-Verfahrens oft unbrauchbar. Eine mögliche Korrektur besteht in der Anwendung der Störungstheorie. In der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie definiert man eine Störung  $\lambda \mathbf{H}'$  als Differenz zwischen dem Hamilton-Operator  $\mathbf{H}$  und einem noch festzulegenden ungestörten Operator  $\mathbf{H}^0$ :

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}^0 + \lambda \cdot \mathbf{H}' \quad (2.15.).$$

Man entwickelt nun die Energie und die Wellenfunktion in eine Taylor-Reihe nach  $\lambda$  und setzt das Ergebnis in die Schrödinger-Gleichung ein. Dadurch erhält man Korrekturen der Energie und der Wellenfunktion der Ordnung  $n$ . Die ersten beiden Korrekturen der Energie sind mit  $\lambda$  gleiches:

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \langle \Psi^{(0)} | \mathbf{H}' | \Psi^{(0)} \rangle \\ E^{(2)} &= \langle \Psi^{(0)} | \mathbf{H}' | \Psi^{(1)} \rangle \end{aligned} \quad (2.16.).$$

$\Psi^{(1)}$  läßt sich als Linearkombination der angeregten Zustände von  $\Psi^{(0)}$   $\{ \Psi_m^{(0)} \}$  ausdrücken. Durch Einsetzen in (2.16.) erhält man für die Korrektur der Energieder zweiten Ordnung:

$$E^{(2)} = \sum_m \frac{\left| \langle \Psi_m^{(0)} | \mathbf{H}' | \Psi^{(0)} \rangle \right|^2}{(E^{(0)} - E_m^{(0)})} \quad (2.17.).$$

Soll dieser Ansatz genutzt werden, um die fehlende Korrelation der Elektronen im HF-Verfahren zu korrigieren, muß zunächst eine passende Störung definiert werden. In der Møller-Plesset Störungstheorie<sup>12</sup> verwendet man als ungestörten Operator  $\mathbf{H}^0$  die Summe der Fock-Operatoren:

$$\mathbf{H}^0 = \sum_{i=1}^n \mathbf{F}(i) \quad (2.18.).$$

Damit ergibt sich die Störung  $\mathbf{H}'$  als Differenz zwischen dem Hamilton-Operator  $\mathbf{H}$  und  $\mathbf{H}^0$  zu:

$$\mathbf{H}' = \mathbf{H} - \mathbf{H}^0 = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \mathbf{j}_j(i) - \mathbf{k}_j(i) \quad (2.19.).$$

Die Eigenfunktionen von  $\mathbf{H}^0$  sind die HF-Wellenfunktion  $\Phi^{HF}$  als Grundzustand und alle Slater-Determinanten, die sich aus  $\Phi^{HF}$  durch Anregung von Elektronen von besetzten Spinorbitalen  $\mu_i$  in unbesetzte Spinorbitale  $\mu_a$  bilden lassen. Der Energieeigenwert von  $\Phi^{HF}$  ist die Summe der Energieeigenwerte der besetzten Spinorbitale. Addiert man dazu die erste Korrektur der Energie  $E^{(1)}$ , so erhält man die HF-Energie des Systems. Die erste Verbesserung gegenüber dem HF-Verfahren erhält man mit der Korrektur der Energie der zweiten Ordnung  $E^{(2)}$ . Die Verwendung dieser Korrektur wird kurz als MP2-Verfahren<sup>13</sup> bezeichnet. Setzt man (2.19.) in (2.17.) ein, so erhält man unter Berücksichtigung der Tatsache, daß nur zweifach angeregte Determinanten  $\Phi_{ij}^{ab}$  von null verschiedene Beiträge zu  $E^{(2)}$  ergeben:

$$E^{(2)} = \sum_{a>n} \sum_{b>a} \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{\left| \langle \mu_a \mu_b | r_{12}^{-1} | \mu_i \mu_j \rangle - \langle \mu_a \mu_b | r_{12}^{-1} | \mu_j \mu_i \rangle \right|^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} \quad (2.20.).$$

Das MP2-Verfahren ist der am wenigsten Rechenleistung fordernde Ansatz, die Mängel des HF-Verfahrens zu beseitigen. Da es auf der Störungstheorie beruht, ist es kein variationelles Verfahren und kann somit theoretisch eine Energie, die niedriger als die wahre Energie eines Systems ist, liefern. Dies ist in der Praxis jedoch selten ein Nachteil. Von großer praktischer Bedeutung ist dagegen, daß das Verfahren größenkonsistent ist, daß also die Qualität der Kor-

rechnet nicht direkt von der Größe des berechneten Systems  $N$  ab. Größenskonsistenz ist eine wichtige Voraussetzung zur Berechnung von Dissoziationsenergien.

### 2.1.5. Coupled-Cluster-Verfahren

Falls der vollständige Satz von Spinorbitalen  $\{\mu_i\}$  verwendet wird, läßt sich die exakte Wellenfunktion  $\Psi$  als Linearkombination aller möglichen Slater-Determinanten darstellen:

$$\Psi = c_0 \Phi^{HF} + \sum_i c_i^a \Phi_i^a + \sum_{\substack{a<b \\ i<j}} c_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} + \sum_{\substack{a<b<c \\ i<j<k}} c_{ijk}^{abc} \Phi_{ijk}^{abc} + \sum_{\substack{a<b<c<d \\ i<j<k<l}} c_{ijkl}^{abcd} \Phi_{ijkl}^{abcd} + \dots (2.21.).$$

Selbst wenn näherungsweise nur mit einem beschränkten Satz von Spinorbitalen gearbeitet wird, ist die Berechnung der Koeffizienten in dieser Gleichung nach dem Variationsprinzip sehr aufwendig. Man sucht daher nach einer Möglichkeit, einen Teil von ihnen zu approximieren. Eine Analyse von (2.21.) ergibt, daß sich die zu höheren Anregungen gehörigen Koeffizienten recht gut durch Linearkombinationen von Produkten von Koeffizienten niedrigerer Anregungen wiedergeben lassen. Beispielsweise gilt für den Koeffizienten einer Vierfachanregung:

$$c_{ijkl}^{abcd} \cong c_{ij}^{ab} * c_{kl}^{cd} = c_{ij}^{ab} c_{kl}^{cd} - c_{ik}^{ab} c_{jl}^{cd} + c_{il}^{ab} c_{jk}^{cd} \dots (2.22.).$$

Zu einer Approximation der Wellenfunktion, die dies ausnutzt, gelangt man ausgehend von der HF-Wellenfunktion durch den *coupled cluster (CC)* Ansatz:<sup>14</sup>

$$\Phi^{CC} = e^T \Phi^{HF} (2.23.).$$

Der Cluster-Operator  $T$  ist eine Summe von Anregungsoperatoren  $T_i$ , wobei jeder dieser Operatoren, angewendet auf  $\Phi^{HF}$ , alle möglichen  $i$ -fach angeregten Slater-Determinanten mit den zugehörigen Koeffizienten bildet:

$$T = \sum_i^n T_i$$

$$T_1 \Phi^{HF} = \sum_i^a t_i^a \Phi_i^a; \quad T_2 \Phi^{HF} = \sum_{\substack{a<b \\ i<j}} t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab}; \quad \dots (2.24.).$$

Die Verwendung des vollständigen Cluster-Operators ist normalerweise nicht möglich. Wird nur  $T_2$  berücksichtigt, so spricht man vom *coupled cluster doubles (CCD)* Ansatz. Substituiert man in Gleichung (2.23.)  $T$  durch  $T_2$  und entwickelt eine Taylor-Reihe, so erhält man:

$$\Phi^{CCD} = \left( 1 + T_2 + \frac{T_2^2}{2!} + \dots \right) \Phi^{HF} = \Phi^{HF} + \sum_{\substack{a < b \\ i < j}} t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{a < b \\ i < j}} \sum_{\substack{c < d \\ k < l}} t_{ij}^{ab} t_{kl}^{cd} \Phi_{ijkl}^{abcd} + \dots (2.25.).$$

Obwohl nur die Doppelanregungen explizit berücksichtigt werden, enthält die CCD-Wellenfunktion auch Vierfach-, Sechsfach- und höhere Anregungen, wobei deren Koeffizienten sich wie erwünscht aus Produkt der Koeffizienten der Doppelanregungen ergeben.

Für viele Probleme ist das CCD-Verfahren nicht genau genug. Approximiert man  $T$  durch  $T_1 + T_2$ , so spricht man vom CCSD-Verfahren, bei der Verwendung von  $T \approx T_1 + T_2 + T_3$  vom CCSDT-Verfahren. Das CCSDT-Verfahren ist äußerst genau, seine Anwendbarkeit beschränkt sich allerdings auf sehr kleine Systeme. Ein Kompromiß zwischen CCSD- und CCSDT-Verfahren ist das CCSD(T)-Verfahren.<sup>15</sup> In diesem werden die Dreifachanregungen störungstheoretisch abgeschätzt. Das CCSD(T)-Verfahren hat vor den auf dem CC-Ansatz beruhenden Verfahren zur Zeit die größte praktische Bedeutung.

### 2.1.6. Dichtefunktionaltheorie

Alle bisher beschriebenen Verfahren basieren auf der näherungsweisen Berechnung der Wellenfunktion  $\Psi$ . 1964 konnten Hohenberg und Kohn zeigen, daß alle Eigenschaften des Grundzustandes eines Mehrteilchensystems, einschließlich seiner Energie, auch durch die Elektronendichte  $\rho$  eindeutig bestimmt sind.<sup>16</sup> Anders ausgedrückt ist  $E$  ein Funktional von  $\rho$ ,  $E = E[\rho]$ . Dieses Funktional setzt sich aus verschiedenen Termen zusammen (die Energie der Kern-Kern-Abstoßung kann wie in der Wellenfunktionstheorie klassisch behandelt werden):

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{NE}[\rho] + V_C[\rho] + E_{XC}[\rho] (2.26.).$$

$T$  ist der Term der kinetischen Energie.  $V_{NE}$  und  $V_C$  sind die Terme der Coulomb-Wechselwirkungen der Elektronen mit den Kernen bzw. der Elektronen untereinander.  $E_{XC}$  schließlich ist der Term der sonstigen Elektron-Elektron-Wechselwirkungen, also Austausch

und Korrelation. Die Gesamtelektronendichte  $\rho$  lässt sich als Summe von Einielektronendichten schreiben, die sich aus besetzten Einielektronenorbitalen  $\{\psi_i\}$ , den Kohn-Sham-Orbitalen, ergeben:

$$\rho = \sum_i^n |\psi_i|^2 \quad (2.27.).$$

Minimiert man die Energie durch Variation der Gesamtelektronendichte, so gelangt man zu einem Satz von Einielektronengleichungen, den Kohn-Sham-Gleichungen:

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} + \int \frac{\rho(2)}{r_{12}} dx_2 + v_{xc}(1) \right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (2.28.).$$

Ein Vergleich mit (2.7.) und (2.8.) zeigt, daß sich der Einielektronenoperator der Kohn-Sham-Gleichungen formal nur durch den  $v_{xc}$ -Operator vom Fock-Operator unterscheidet, der statt dessen den HF-Austausch enthält. Außerdem ist die Elektronendichte im Fock-Operator die HF-Elektronendichte  $\rho^{HF}$ , die durch die Eigenfunktionen des Fock-Operators  $\{\mu_i\}$  gegeben ist. Der Austausch-Korrelationsoperator  $v_{xc}$  ist durch den Austausch-Korrelationsterm des Energiefunctionals  $E_{xc}(\rho)$  gegeben:

$$v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta \rho} \quad (2.29.).$$

Allerdings ist die exakte Form von  $E_{xc}(\rho)$  nicht bekannt. Eine Möglichkeit, den Austausch-Korrelationsterm zu approximieren, ist, ihn aus seiner Formulierung für das homogene Elektronengas abzuleiten:

$$E_{xc}(\rho) \cong \int \rho \epsilon_{xc}(\rho) dx_1 \quad (2.30.).$$

Dabei ist  $\epsilon_{xc}$  die Austausch- und Korrelationsenergie pro Elektron in einem homogenen Elektronengas der Dichte  $\rho$ . Diese Formulierung berücksichtigt also für jedes Volumen element nur dessen eigene, lokale Elektronendichte. Man spricht daher von der *local density approxima-*

tion(LDA). Eine deutliche Verbesserung der LDA lässt sich erzielen, wenn man mit verschiedenen Dichten für die beiden möglichen Spinzustände der Elektronen arbeitet. Dieser Ansatz wird *local spin density approximation (LSDA)* genannt.

In Molekülberechnungen sind solche lokalen Ansätze jedoch nur bedingt brauchbar. Daher werden bei chemischen Problemen meist Formulierungen für den Austausch-Korrelationsterm verwendet, die nicht nur von der Elektronendichte  $\rho$ , sondern auch von deren Gradienten  $\nabla\rho$  abhängen. Diese Ansätze werden gradientenkorrigierte oder nichtlokale Dichtefunktionale genannt, da nicht nur der lokale Wert von  $\rho$ , sondern auch seine Änderung in der Umgebung des betrachteten Volumenelementes berücksichtigt wird. Häufig wird in diesen Formulierungen  $E_{XC}$  in einen Austausch- und einen Korrelationsterm aufgeteilt:

$$E_{XC}(\rho) \cong E_{XC}^{NL}(\rho, \nabla\rho) = E_X^{NL}(\rho, \nabla\rho) + E_C^{NL}(\rho, \nabla\rho) \quad (2.31.).$$

Charakterisiert wird ein solches Funktional dann durch die Angabe der verwendeten Austausch- und Korrelationsfunktionale. In dieser Arbeit wurde beispielsweise eine Kombination aus einem gradientenkorrigierten Austauschfunktional von Becke<sup>17</sup> und einem gradientenkorrigierten Korrelationsfunktional von Perdew<sup>18</sup> verwendet, die BP86 genannt wird.

Es ist außerdem möglich, dem Austausch-Korrelationsterm  $E_{XC}$  mittels wählbarer Parameter den HF-Austausch  $E_X^{HF}$  beizumischen. Eines der so gebildeten Hybridfunktionale ist das 1993 von Becke eingeführte,<sup>19</sup> auf drei Parametern beruhende, B3LYP:

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_X^{LDA} + c_0(E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + c_x \Delta E_X^{B88} + E_C^{VWN3} + c_c(E_C^{LYP} - E_C^{VWN3}) \quad (2.32.).$$

Der Parameter  $c_0$  bestimmt die Mischung zwischen HF-Austausch und lokalem Austausch, der, definiert durch den Parameter  $c_x$ , außerdem die Korrektur zum lokalen Austausch aus dem Austauschfunktional von Becke beigemischt wird. Der dritte Parameter  $c_c$  bestimmt die Mischung aus lokalem und nichtlokalem Korrelationsfunktional.

Die Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen erfolgt prinzipiell so, wie die der HF-Gleichungen, also iterativ und beginnend mit einer ersten Abschätzung der aus den Kohn-Sham-Orbitalen gebildeten Elektronendichte. Diese Orbitale können analog den Eigenfunktionen des Fock-Operators in eine Basis entwickelt werden. Lediglich die Evaluierung des Austausch-Korrelationsterms erfolgt durch numerische Integration.

### 2.1.7. Pseudopotentiale

Bei der Bildung eines Moleküls werden die inneren Elektronen der beteiligten Atome nur wenig beeinflusst und haben daher ihrerseits wenig Einfluß auf das chemische Verhalten eines Elementes. Dieses wird im Wesentlichen von den Valenzelektronen bestimmt. Pseudopotentialmethoden sind ein Weg, dies in der theoretischen Chemie zu nutzen, indem man sich auf die explizite Berücksichtigung der Valenzelektronen beschränkt. Im HF-Verfahren beginnt man mit der Unterteilung der Orbitale in Valenzorbitale  $\phi_v$  und Rumpforbitale  $\phi_c$ . Dies ist prinzipiell eine willkürliche Trennung. Es hat sich z.B. bewährt, bei den Übergangsmetallen die *p*- und *s*-Orbitale aus der Schale unterhalb der eigentlichen Valenzschale zu den Valenzorbitalen zu rechnen (*smallcore*). Nun definiert man knotenlose Pseudoorbitale  $\varphi_v$ :

$$\varphi_v = \phi_v + \sum_c \phi_c \langle \phi_v | \phi_c \rangle \quad (2.33.).$$

Wendet man den Fock-Operator auf die Pseudoorbitale  $\varphi_v$  an und ersetzt dann die Valenzorbitale  $\phi_v$  durch die Pseudoorbitale  $\varphi_v$ , so erhält man:

$$(\mathbf{F} + \sum_c |\phi_c\rangle \langle \phi_c|)(\varepsilon_v - \varepsilon_c) \langle \phi_c | \varphi_v \rangle = (\mathbf{F} + \mathbf{V}^{PK}) \varphi_v = (\mathbf{F}^V + \mathbf{V}^{PP}) \varphi_v = \varepsilon_v \varphi_v \quad (2.34.).$$

$\mathbf{F}^V$  ist ein reiner Valenz-Fock-Operator und  $\mathbf{V}^{PP}$  das Phillips-Kleinman-Potential, das neben dem Phillips-Kleinman-Operator  $\mathbf{V}^{PK}$  weitere Terme zur Berücksichtigung der Wechselwirkungen der Valenz- mit den Rumpfelektronen und dem abgeschirmten Kern enthält. Angewendet auf die Rumpforbitale verschiebt  $\mathbf{V}^{PP}$  deren Energieeigenwert so, daß er mit den niedrigsten Valenzorbitalen gleicher Symmetrie entartet ist.

Im Rahmen des HF-Verfahrens ist das Phillips-Kleinman-Potential exakt, spart allerdings auch keine Rechenzeit. Dieses Ziel wird erst erreicht, wenn  $\mathbf{V}^{PP}$  durch eine Näherung, das Pseudopotential, ersetzt wird. Eine gängige Form für diese Näherung ist:

$$\mathbf{V}^{PP} \cong \sum_l \sum_k^{l_{max}} B_{lk} \cdot e^{-b_{lk} \cdot r^2} |l\rangle \langle l| \quad (2.35.).$$

Der Operator  $\frac{1}{r} \frac{d}{dr} r \frac{d}{dr}$  führt dazu, daß das auf die Pseudoorbitale wirkende Potential von deren Nebenquantenzahl  $l$  abhängt. Auf Orbitale mit Nebenquantenzahlen größer  $l_{max}$  wirkt nur das Coulomb-Potential des Kernes. Man bezeichnet ein Pseudopotential dieser Form als semilokales *effective core potential (ECP)*. Zuden Parametern  $B_{lk}$  und  $b_{lk}$  gelangt man auf verschiedene Weise ausgehend von numerischen HF-Allelektronenrechnungen.

Für die Pseudopotentiale nach Stoll und Preuß<sup>20</sup> werden die Parameter so gewählt, daß die Energien verschiedener Referenzzustände mit den Allelektronenrechnungen übereinstimmen. Werden nur Zustände mit einem Valenzelektron berücksichtigt, so spricht man vom *single electron fit (SEFIT)*. Genauer ist die Verwendung von Referenzzuständen mit mehreren Elektronen, der *multiple electron fit (MEFIT)*.

Im Falle der Pseudopotentiale nach Hay und Wadt<sup>21</sup> werden zunächst Pseudoorbitale gebildet, deren Form der der Valenzorbitale aus den Allelektronenrechnungen im Valenzbereich möglichst ähnlich ist. Dann werden die Parameter des Pseudopotentials so justiert, daß die Orbitalenergien der Pseudoorbitale unter seiner Wirkung mit den Orbitalenergien der Valenzorbitale aus den Allelektronenrechnungen übereinstimmen. Im Unterschied zu den Pseudopotentialen nach Stoll und Preuß enthält diejenige nach Hay und Wadt einen lokalen Term, der zusätzlich zum Coulomb-Potential auf Orbitale mit Nebenquantenzahlen größer  $l_{max}$  wirkt.

Durch die Verwendung relativistischer oder quasirelativistischer Allelektronenrechnungen zur Justierung der Pseudopotentiale wird es möglich, skalare relativistische Effekte auf einfache Weise in die nichtrelativistische Quantenchemie einzuführen. Die Wichtigkeit relativistischer Effekte für Elemente ab der fünften Periode machen dies zu einem weiteren großen Vorteil der Pseudopotentialmethoden. Sowohl die Pseudopotentiale nach Hay und Wadt, als auch diejenigen nach Stoll und Preuß basieren zum Teil auf solchen Rechnungen. Im letzteren Fall kommen quasirelativistische Rechnungen nach dem Wood-Boring-Verfahren (WB-Verfahren)<sup>22</sup> oder relativistische Rechnungen nach dem Dirac-Fock-Verfahren (DF-Verfahren) zur Anwendung.

Auch wenn die Herleitung der Pseudopotentialmethoden im Rahmen des HF-Verfahrens erfolgte, lassen sich Pseudopotentiale mit dem gleichen Erfolg auch in korrelierten oder DFT-Rechnungen verwenden.

### 2.1.8. Optimierung der Molekülgeometrie

Das Auffinden der Gleichgewichtsgeometrie eines Moleküls ist eine der häufigsten Anwendungen der bisher beschriebenen Methoden. Für eine gegebene Anordnung der Kerne in einem



Moleküler gibt sich die Gesamtenergie  $E$  im Rahmen der *clamped nuclei* Näherung als Summe aus dem Energieerwartungswert der elektronischen Wellenfunktion und der potentiellen Energie der Kern-Kern-Abstoßung. Trägt man die Abhängigkeit von den nach Abzug der Translation und Rotation verbleibenden  $3K - 6(5)$  Kernkoordinaten auf, wobei  $K$  die Anzahl der Kerne ist, so erhält man eine  $3K - 6(5)$  dimensionale Hyperfläche, die Potentialhyperfläche. Die Gleichgewichtsgeometrie ist das globale Minimum auf der Potentialhyperfläche. Der Gradient der Energie muß an ihrem Ort verschwinden, und die Hessesche Matrix, die die zweiten Ableitungen der Energien nach den Kernkoordinaten enthält, darf nur positive Eigenwerte haben. Diese Bedingungen werden allerdings auch durch ein lokales Minimum erfüllt.

Die Suche nach einem Minimum auf der Potentialhyperfläche erfordert die Berechnung der Energie und, je nach Verfahren, ihres Gradienten  $\mathbf{g}(k)$  und ihrer Hesseschen Matrix  $\mathbf{H}(k)$  in Abhängigkeit von der Anordnung der Kerne  $k$ . Besonders verbreitet sind das Newton-Raphson-Verfahren und davon abgeleitete Quasi-Newton-Raphson-Verfahren, in denen ein Korrekturvektor  $\mathbf{p}(k)$  berechnet wird, der vom aktuellen Punkt auf der Potentialhyperfläche  $k$  zu einem neuen Punkt  $k'$  führt:

$$k' = k + \mathbf{p}(k) = k - [\mathbf{H}(k)]^{-1} \mathbf{g}(k) \quad (2.36.).$$

Dies erfordert allerdings die Berechnung des Gradienten  $\mathbf{g}(k)$  und des Inversen der Hesseschen Matrix  $[\mathbf{H}(k)]^{-1}$ . Während die analytische Berechnung des Gradienten für die meisten Näherungen der Wellenfunktion in etwa die gleiche Zeiterfordernis wie die Berechnung der Energie, sind sowohl analytische als auch numerische Berechnungen der Hesseschen Matrix sehr aufwendig. Effektiver sind daher Quasi-Newton-Raphson-Verfahren, die die genaue Berechnung des Gradienten aber nur eine Abschätzung der Hesseschen Matrix erfordern. Ein solches Verfahren ist der Broyden-Algorithmus,<sup>23</sup> der aufgrund seiner schnellen Konvergenz eine große Verbreitung besitzt.

## 2.2. Die elektronische Struktur der Moleküle

### 2.2.1. Die topologische Analyse der Elektronendichte nach Bader

Die Moleküleigenschaften, die für Chemiker interessant sind, beschränken sich nicht nur auf die durch Anwendung von passenden Operatoren auf die Wellenfunktion zugänglichen Observablen. Vielmehr interessiert auch, inwieweit ein bestimmtes Molekül sich durch chemische Modelle beschreiben läßt. Eine solche Beschreibung erfordert Verfahren, die in der Wellenfunktion enthaltenen Informationen zu analysieren. Eines dieser Verfahren ist die topologische Analyse der Elektronendichte nach Bader.<sup>24</sup>

Die Elektronendichte  $\rho$  wurde bereits als Grundlage der Dichtefunktionaltheorie behandelt:

$$\rho(\mathbf{r}) = n \int |\Psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)| d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n \quad (2.37).$$

Integriert man sie über ein Volumenelement  $d\mathbf{r}$ , so erhält man die mittlere Zahl von Elektronen in diesem Volumenelement. Von besonderem Interesse sind ihre kritischen Punkte, an denen die partiellen Ableitungen von  $\rho$  nach den drei Raumrichtungen verschwinden. Durch die Diagonalisierung der Hesseschen Matrix ergeben sich die zweiten Ableitungen von  $\rho$  nach den drei prinzipiellen Achsen. Die Zahl der nicht verschwindenden Eigenwerte der Hesseschen Matrix eines kritischen Punktes gibt seinen Rang  $\omega$  an. In der Gleichgewichtsgeometrie eines Moleküls existieren fast immer nur kritische Punkte mit dem Rang drei. Die Zahl der positiven Eigenwerte abzüglich der Zahl der negativen Eigenwerte einer Hesseschen Matrix ist die Signatur  $\sigma$  eines kritischen Punktes. Schreibt man Rang und Signatur eines kritischen Punktes in der Form  $(\omega, \sigma)$ , so ergibt sich eine eindeutige Klassifizierung:

- (3,-3)-kritische Punkte sind Maxima in der Elektronendichte. Am Ort des Atomkerns hat die Elektronendichte einen lokalen Maximalwert, allerdings ist die erste Ableitung hier nicht definiert. Obwohl daher der Ort des Atomkerns kein echter kritischer Punkt ist, besitzt er doch alle anderen Eigenschaften eines (3,-3)-kritischen Punktes und wird auch so bezeichnet.
- (3,-1)-kritische Punkte sind Minima bezogen auf eine ihrer prinzipiellen Achsen und Maxima bezogen auf die beiden anderen. Solche Punkte befinden sich in der Nähe der Verbindungslinie zwischen zwei Atomen, zu denen hin die Elektronendichte ansteigt, während sie

in den anderen Richtungen abfällt. Man bezeichnet  $(3,-1)$ -kritische Punkte daher als bindungskritische Punkte.

- $(3,+1)$ -kritische Punkte sind Minima bezogen auf zwei und Maxima bezogen auf eine ihrer prinzipiellen Achsen. Solche Punkte finden sich im Inneren von Ringen. In der Ebene des Ringes steigt die Elektronendichte in alle Richtungen an, senkrecht zu dieser Ebene fällt sie ab. Man bezeichnet  $(3,+1)$ -kritische Punkte als ringkritische Punkte.
- $(3,+3)$ -kritische Punkte sind Minima in der Elektronendichte. Sie befinden sich im Inneren von Käfigstrukturen und werden käfigkritische Punkte genannt.

Die Trajektorien des Gradientenvektorfeldes der Elektronendichte  $\nabla\rho(r)$  sind diejenigen Linien, deren Tangente an jedem ihrer Punkte längs des Gradientenvektors dieses Punktes liegt. An einem bindungskritischen Punkt beginnen genau zwei Trajektorien, die zu zwei Atomkernen führen und den Bindungspfad zwischen diesen Kernen definieren. Senkrecht zum Bindungspfad enden in einem bindungskritischen Punkt unendlich viele Trajektorien und bilden eine geschlossene Fläche, durch die das Gradientenvektorfeld keinen Fluß aufweist, eine sogenannte *zero flux* Fläche. Eine solche Fläche erfüllt die Bedingung, daß ihre Normale  $\mathbf{n}(r)$  an jedem Punkt senkrecht zum Gradientenvektor dieses Punktes steht :

$$\nabla\rho(r) \cdot \mathbf{n}(r) = 0 \quad (2.38.).$$

Die *zero flux* Flächen schließen einen Bereich ein, in dem alle Trajektorien an genau einem Atomenden, das als Attraktor bezeichnet wird. Der Bereich selbst wird *atomic basin* genannt. Auf diese Weise erhält man genau abgegrenzte atomare Bereiche  $\Omega$ , denen sich mit den entsprechenden Operatoren Erwartungswerte zuordnen lassen. Es gilt für den Erwartungswert eines Operators  $\hat{O}$ :

$$O = \int_{\Omega} \Psi^* \hat{O} \Psi dv \quad (2.39.).$$

Verwendet man als Operator den Einheitsoperator, so erhält man die Zahl der Elektronen in dem Atombasin  $\Omega$  und auf diese Weise eine Atomladung. Die Theorie der atomaren Bereiche wird auch *atoms in molecules (AIM)* genannt.

Der Laplacian der Elektronendichte  $\nabla^2 \rho(r)$  ist die Spur ihrer diagonalisierten Hesseschen Matrix:

$$\nabla^2 \rho = \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \quad (2.40.).$$

Mit seiner Hilfe kann die elektronische Struktur eines Moleküls durch die Begriffe Elektronenkonzentration und Elektronenverdünnung beschrieben werden. Maxima der Elektronendichte kennzeichnet ein negativer Laplacian, daher ordnet man negative Werte des Laplacian der Elektronenkonzentration zu, positive der Elektronenverdünnung. Es zeigt sich, daß lokale Elektronenkonzentrationen im Valenzbereich dort auftreten, wo nach dem VSEPR Modell Bindungs- und freie Elektronenpaare zu erwarten sind. Lokale Elektronenverdünnungen kennzeichnen Bereiche, die einen nukleophilen Angriff gestatten.

### 2.2.2. Die NBO-Analyse

Die NBO-Analyse<sup>26</sup> nach Reed und Weinhold ist ein Verfahren zur Analyse der Wellenfunktion, indem die Bildung der eigentlichen NBO's nur eine von mehreren Stufen ist. Man geht von der Ein-Elektronendichtematrix  $\mathbf{P}$  in der Basis der Atomorbitale  $\{\chi_r\}$  aus. Für deren Matrixelemente gilt:

$$P_{rs} = \int \chi_r^*(1) \mathbf{P}_{(1|1')} \chi_s(1') dx_1 dx_{1'} \quad (2.41.).$$

Dabei ist  $\mathbf{P}_{(1|1')}$  der Ein-Elektronendichteoperator:

$$\mathbf{P}_{(1|1')} = n \int \Psi^*(1, 2, \dots, n) \Psi(1', 2, \dots, n) dx_2 \dots dx_n \quad (2.42.).$$

Die atomaren Blöcke der Ein-Elektronendichtematrix  $\mathbf{P}^A$  werden diagonalisiert, und man erhält einen neuen Satz Atomorbitale  $\{\tilde{\phi}_r\}$ . Die interatomaren Überlappungen des Satzes  $\{\tilde{\phi}_r\}$  werden durch eine Modifikation der Löwdin-Orthogonalisierung, die *occupancy weighted symmetric orthogonalization (OWSO)*, beseitigt. Dabei handelt es sich um eine Transformation zu einem orthonormalen Satz von Orbitalen  $\{\phi_r\}$ , die die Form der am höchsten besetzten Orbitale

des Ausgangssatzes im Mittel am wenigsten verändert. Das Verfahren beinhaltet die Minimierung des Ausdrucks:

$$\sum_r \omega_r \int |\phi_r - \tilde{\phi}_r|^2 dx \quad (2.43.),$$

worin  $\omega_r$  die Besetzungszahl ist. Man erhält so die *natural atomic orbitals* (NAO's)  $\{\phi_r\}$ . Diese bilden die Basis der *natural population analysis* <sup>27</sup> (NPA). Die Population eines NAO's  $\phi_r$  ist gegeben durch:

$$q_r = \langle \phi_r | \mathbf{P}_{(1|1)} | \phi_r \rangle \quad (2.44.)$$

mit

$$0 \leq q_r \leq 2; \quad q^A = \sum_r q_r^A \quad \text{und} \quad n = \sum_A q^A \quad (2.45.).$$

Darin ist  $q^A$  die Population des Atoms A und  $n$  die Gesamtzahl der Elektronen des Systems.

Der nächste Schritt ist die Suche nach der Lewis-Struktur des Moleküls. Zunächst werden die Beiträge aller NAO's mit einer Population größer 1.999 aus der 1-Elektronendichtematrix in der Basis der NAO's entfernt. Sie bilden die nicht hybridisierten inneren Orbitale  $K^A$ . Danach werden die atomaren Blöcke  $\mathbf{P}^A$  diagonalisiert und nach freien Elektronenpaaren  $\tilde{n}^A$  durchsucht, die ebenfalls aus  $\mathbf{P}$  entfernt werden. Schließlich werden die diatomaren Blöcke  $\mathbf{P}^{AB}$  diagonalisiert und nach Bindungsorbitalen  $\sigma^{AB}$  durchsucht. Der Schwellenwert für die  $\tilde{n}^A$  und die  $\sigma^{AB}$  ist jeweils 1.9. Die  $\sigma^{AB}$  lassen sich als Linearkombination von Hybridorbitalen der gebundenen Atome schreiben:

$$\sigma^{AB} = c^A \tilde{h}^A + c^B \tilde{h}^B \quad (2.46.).$$

Alle Hybridorbitale eines Atoms  $\{\tilde{n}^A\}$  und  $\{\tilde{h}^A\}$  werden mittels OWSO orthogonalisiert, und man erhält die *natural hybrid orbitals* <sup>28</sup> (NHO's)  $\{n^A\}$  und  $\{h^A\}$ , die sehr gut mit den gängigen Vorstellungen zur Hybridisierung übereinstimmen.

Die Beschreibung der Wellenfunktion durch die *natural bond orbitals* (NBO's)  $K$ , und  $\sigma$  soll die Lewis-Struktur eines Moleküls wiedergeben. Nicht alle Elektronen werden auf diese Weise erfaßt. Ein Teil verbleibt in niedrig besetzten antibindenden oder Rydberg-Orbitalen. Die Eignung der gefundenen Lewis-Struktur zur Beschreibung des jeweiligen Moleküls läßt sich anhand der Population dieser Orbitale abschätzen, die möglichst klein sein soll. In Molekülen, die sich nicht durch eine einzelne Lewis-Struktur beschreiben lassen, kann ihr Anteil sehr groß werden. Außerdem machen es solche Strukturen erforderlich, Orbitale mit Populationen kleiner 1.9 als Elektronenpaare zuzulassen.

Wie angedeutet, läßt sich die Elektronendichtematrix  $P$  in der Basis der NBO's in zwei Blöcke unterteilen. Man erhält zum einen den Block der Orbitale der Lewis-Struktur  $P^{\sigma\sigma}$ , zum anderen den der schwach besetzten antibindenden und Rydberg-Orbitale  $P^{\sigma^*\sigma^*}$ . Die diese Blöcke verbindenden Elemente  $P^{\sigma\sigma^*}$  sind ungleich null und repräsentieren die Delokalisierung der Lewis-Struktur. Durch eine weitere Transformation, die die Form der NBO's so gut wie möglich konserviert, werden die Elemente  $P^{\sigma\sigma^*}$  eliminiert, und  $P$  wird in blockdiagonale Form gebracht. Im Falle der HF-Wellenfunktion verschwindet durch diese Prozedur auch der Block  $P^{\sigma^*\sigma}$ , während  $P^{\sigma\sigma}$  diagonalisiert wird. Man erhält einen neuen Satz Orbitale, die *natural localised molecular orbitals*<sup>29</sup> (NLMO's). Diese unterscheiden sich von den NBO's durch eine Beimischung von antibindenden und Rydberg-Orbitalen. Der Anteil des ursprünglichen NBO an neu gebildeten NLMO ist ein Maß für die Qualität der gefundenen Lewis-Struktur. Eine Analyse der beim gemischten Orbitale erlaubt eine genauere Beschreibung der Bindungsverhältnisse unter Berücksichtigung der Delokalisation.

### 2.2.3. Die CDA

Die *chargedecomposition analysis*<sup>30</sup> (CDA) ist ein Verfahren, das die Interpretation der Wellenfunktion im Sinne des Dewar-Chatt-Duncanson-Modells<sup>31,32</sup> zur Beschreibung von Donor-Akzeptor-Komplexen erlaubt. In diesem Modell wird die Wechselwirkung eines Liganden  $L$  mit einem Zentralatom  $M$  unterteilt in eine  $\sigma$ -Donierung und eine  $\pi$ -Rückdonierung. In der CDA unterteilt man zunächst den Komplex  $ML$  in zwei Fragmente  $M$  und  $L$ . Die Wellenfunktion des Komplexes und der beiden Fragmente werden unter Beibehaltung der Basis in der Komplexgeometrie berechnet. Dann wird die Elektronendichte  $\rho^{ML}$  des Komplexes in die Basis der Molekülorbitale der Fragmente  $\{\phi_r\}$  entwickelt:

$$\rho^{ML} = \sum_i \sum_{rs} c_{ir} c_{is} \phi_r \phi_s = \sum_{rs} \mathbf{P}_{rs} \phi_r \phi_s \quad (2.47.).$$

Die Änderung der elektronischen Struktur bei der Bildung des Komplexes aus den Fragmenten läßt sich durch die Nichtdiagonalelemente  $\mathbf{P}_{rs}$  der Dichtematrix in der Basis der Fragmentorbitale beschreiben. Besonders einfach ist dies im Fall des HF-Verfahrens. Die Nichtdiagonalelemente zwischen besetzten Fragmentorbitalen von L und unbesetzten Fragmentorbitalen von M entsprechen dann der  $L \rightarrow M$  Donierung, diejenigen zwischen unbesetzten Fragmentorbitalen von L und besetzten Fragmentorbitalen von M der  $L \leftarrow M$  Rückdonierung. Es existieren außerdem Nichtdiagonalelemente zwischen besetzten Fragmentorbitalen beider Fragmente, die deren gegenseitige Abstoßung beschreiben. Etwas Vergleichbares kommt im Dewar-Chatt-Duncanson-Modell nicht vor. Betrachtet man die entsprechenden Terme für ein bestimmtes Molekülorbital  $i$ , so erhält man durch Integration über den gesamten Raum denselben Beitrag zu Donierung  $d_i$ , Rückdonierung  $b_i$  und Abstoßung  $r_i$ :

$$d_i = \sum_r^{\text{L, bes.}} \sum_s^{\text{M, virt.}} c_{ir} c_{is} \langle \phi_r | \phi_s \rangle \quad (2.48.);$$

$$b_i = \sum_r^{\text{L, virt.}} \sum_s^{\text{M, bes.}} c_{ir} c_{is} \langle \phi_r | \phi_s \rangle \quad (2.49.);$$

$$r_i = \sum_r^{\text{L, bes.}} \sum_s^{\text{M, bes.}} c_{ir} c_{is} \langle \phi_r | \phi_s \rangle \quad (2.50.).$$

Die Summierung über alle Molekülorbitale ergibt dann die gesamte Donierung, Rückdonierung und Abstoßung. Die Dichtematrix  $\mathbf{P}_{rs}$  enthält auch Nichtdiagonalelemente zwischen virtuellen Orbitalen beider Fragmente, die durch Effekte zweiter Ordnung einen von null verschiedenen Restterm hervorrufen. Weicht dieser allerdings stark von null ab, so ist dies ein Zeichen dafür, daß das jeweilige Molekül nicht als Donor-Akzeptor-Komplex der gewählten Fragmente betrachtet werden kann.

Durch die Verwendung natürlicher Molekülorbitale läßt sich die CDA auch auf korrelierte Wellenfunktionen anwenden. Da natürliche Orbitale beliebige Besetzungszahlen von null bis zwei aufweisen, ist dann die Einführung von Wichtungsfaktoren, die von den Besetzungszahlen abhängen, erforderlich.

### 3. CARBENE, SILYLENE UND GERMYLENE DES ARDUENGO-TYPUS

#### 3.1 Einführung

Derivate des Imidazol-2-ylidens (**1**, s. h. Abb. 1) sind als Liganden in Übergangsmetallkomplexen bereits seit 1968 bekannt.<sup>33,34</sup> Das Interesse an solchen Verbindungen blieb jedoch klein, bis 1991 Arduengo die Synthese des freien 1,3-Diadamantyl-Derivates gelang.<sup>2</sup> Damit war erstmalig ein freies Carbendargestellt und charakterisiert worden. Die Frage, ob solche Carbene sterisch stabilisiert sein müssen, wurde im folgenden Jahr durch die Synthese des 1,3-Dimethyl-Derivates (**2**) verneint.<sup>35</sup> Die Ursache für das ungewöhnliche Verhalten der Carbene des Arduengo-Typs ist also in ihrer elektronischen Struktur zu suchen.

Die erfolgreiche Synthese eines freien Carbens führte zu einer Neubewertung von verwandten Verbindungen bezüglich ihrer Eignung als Syntheseelemente. In den Jahren 1994 und 1992 gelang die Synthese von Derivaten der dem Imidazol-2-yliden analogen Silizium-<sup>36</sup> (**3**) und Germanium-Verbindungen<sup>37</sup> (**4**). Auch die Synthese der bereits von Wanzlick<sup>38</sup> erfolglos untersuchten Imidazolin-2-yliden (**5**) Derivate, die formal durch Sättigung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung im Imidazol-2-yliden gebildet werden, wurde erneut versucht. Das erste Resultat war das 1995 dargestellte 1,3-Dimesitylimidazolin-2-yliden.<sup>39</sup> Schließlich glückte auch die Synthese eines freien Carbens, das nicht in einen Ring eingebunden ist, und zwar des Bis(diisopropylamino)carbens (**8**).<sup>40</sup>

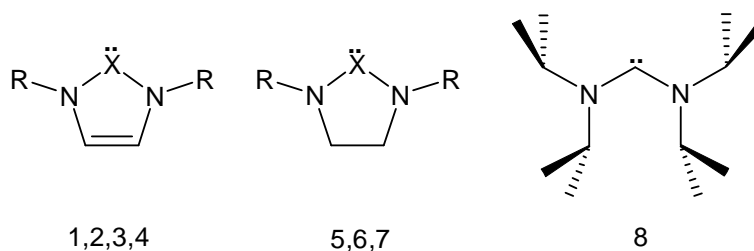


Abb. 1: Links Imidazol-2-yliden **1** (X=C, R=H), 1,3-Dimethylimidazol-2-yliden **2** (X=C, R=CH<sub>3</sub>), 1,3,2-Diazasilol-2-yliden **3** (X=Si, R=H), 1,3,2-Diazagermol-2-yliden **4** (X=Ge, R=H); Mitte Imidazolin-2-yliden **5** (R=H), 1,3,2-Diazasilolin-2-yliden **6** (X=Si, R=H), Diazagermolin-2-yliden **7** (X=Ge, R=H); rechts Bis(diisopropylamino)carben **8**.



Die Existenz von freien Carbenen, die nicht auf Imidazol-2-yliden beruhen, sollte allerdings nicht darüber hinweg täuschen, daß dessen Stabilität die der übrigen freien Carbene deutlich übertrifft. Diese ungewöhnliche Eigenschaft weckte schon bald das Interesse an theoretischen Untersuchungen. Dabei stand die Bedeutung der  $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen dem Carbenkohlenstoff und den benachbarten Stickstoffatomen im Mittelpunkt der Untersuchungen, insbesondere unter dem Aspekt der denkbaren Verstärkung dieser Wechselwirkungen durch aromatische Eigenschaften des 6  $\pi$ -Elektronensystems.

Die erste dieser Studien wurde von Dixon und Arduengo auf HF- und TCSCF-Niveau durchgeführt.<sup>41</sup> Die Autoren zeigen, daß das Kohlenstoffatom in  $\text{CF}_2$  dem Carbenkohlenstoff im Imidazol-2-yliden sehr ähnlich ist. Daraus folgern sie, daß die  $\pi$ -Wechselwirkungen gegenüber dem I-Effekt der Substituenten eine untergeordnete Rolle spielen. Zu einem ähnlichen Ergebnis gelangt Cioslowski mit Hilfe seiner Berechnungen des 1,3-Dimethyl-Derivates auf MP2/6-311++G(d,p)-Niveau.<sup>42</sup>

Im Jahre 1994 wurden von Arduengo et al. zwei weitere Arbeiten veröffentlicht, in denen die früher gewonnenen Erkenntnisse unter Verwendung der Dichtefunktionaltheorie untermauert werden sollen. Die erste dieser Arbeiten befaßt sich mit der Elektronendichte des Tetramethylderivates des Imidazol-2-ylidens.<sup>43</sup> In den sehr ähnlichen berechneten und experimentellen Elektronendichten wird eine Ebene 0.7 Å oberhalb des Ringes ausgewählt, welche die  $\pi$ -Elektronendichte repräsentieren soll.

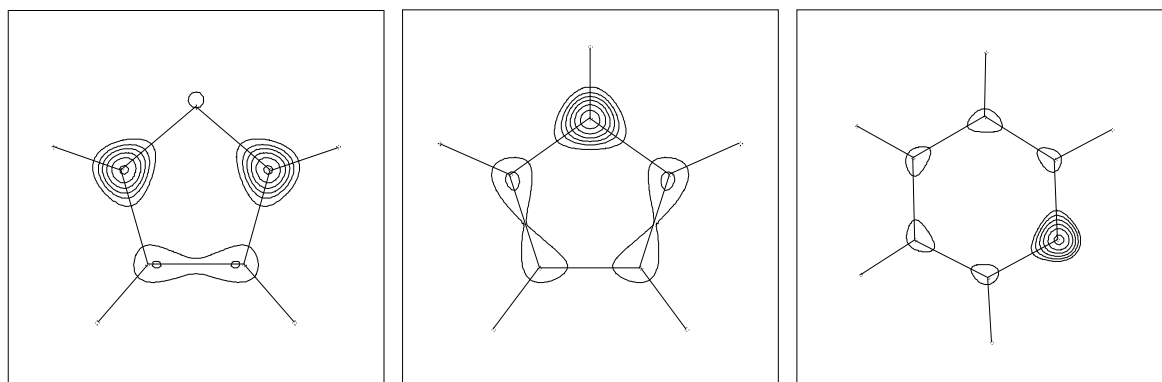


Abb. 2: Plots der Elektronendichten nach den Vorgaben von Arduengo et al.<sup>43</sup> (0.7 Å über der Ringebene, äußerste Konturlinie entspricht  $0.65 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ). Von links nach rechts: Imidazol-2-yliden, Pyrrol und Pyridin.

Da in dem nach bestimmten Vorgaben angefertigten Dichteplot dieser Ebene keine Elektronendichte zwischen den Stickstoffatomen und dem Carbenkohlenstoff sichtbar ist, folgern die

Autoren, die Bedeutung der  $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen diesen Atomen seiger. Die erhöhte Stabilität der Carbene vom Arduengo-Typ hat nach ihrer Ansicht hauptsächlich kinetische Ursachen: Die C-C Doppelbindung erhöhe die  $\pi$ -Elektronendichte an den dem Carbenkohlenstoff benachbarten Stickstoffatomen und mache das Carben somit weniger anfällig für elektrophile Angriffe. Kritisch betrachtet, ist dies jedoch ein vorläufiger Schluß. Nach den Vorgaben der Autoren angefertigte Dichteplots (s.h. Abb. 2) des Pyrrols und sogar des Pyridins zeigen ebenfalls keine  $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen Kohlenstoff und Stickstoff.

Die weitere relevante Arbeit befaßt sich mit der Interpretation von Photoelektronenspektren der 1,3-Di-tert-butyl-Derivate der Verbindungen **1**, **3** und **4**. Dabei werden die Spektren mit den Energien der Kohn-Sham-Orbitale verglichen. Es zeigt sich, daß die Gestalt von HOMO und HOMO-1 für das Carben auf der einen Seite und das Silylen und das Germylen auf der anderen Seite verschieden ist. Das HOMO des Carbens ist das freie Elektronenpaar des Carbenkohlenstoffs, sein HOMO-1 ist ein delokalisiertes  $\pi$ -Orbital. Im Falle des Silylens und des Germylens ist es umgekehrt. Plots der Gesamtelektronendichte und der KS-Orbitale suggerieren eine im Vergleich zum Carbenkohlenstoff eher sphärische Verteilung der Elektronen um das Silizium- bzw. das Germaniumatom, sowie einen verstärkten Transfer von  $\pi$ -Elektronen zu diesen Zentren. Nach Meinung der Autoren lassen sich diese Beobachtungen durch das Modell eines chelatkomplexierten Silizium- bzw. Germaniumatoms erklären. Allerdings werden die Plots der Orbitale mit  $\pi$ -Symmetrie durch den vom Kohlenstoff zum Germanium zunehmenden Atomradius verzerrt. Auch steht diese Sichtweise im Widerspruch zur im Vergleich deutlich höheren Elektronegativität des Kohlenstoffs. Schließlich sei angemerkt, daß der Energieeigenwert der Kohn-Sham-Orbitale nicht die gleiche Bedeutung hat wie derjenige der Eigenfunktionen des Fock-Operators. Letztere ergeben sich durch die Anwendung des Hamilton-Operators auf eine genäherte Wellenfunktion. Dagegen sind die KS-Orbitale eine Entwicklung der Elektronendichte in eine Basis, weshalb sie eigentlich nur für Analysen der Elektronendichte geeignet sind.

Ebenfalls 1994 publizierten Thiel und Heinemann vergleichende Rechnungen von **1** und **5** auf verschiedenen korrelierten Niveaus.<sup>44</sup> Sie finden in **1** eine deutlich höhere Population des formal leeren  $\pi$ -Orbitals des Carbenkohlenstoffs als in **5**, ein Hinweis auf eine verstärkte Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen. In einer anderen Arbeit des gleichen Jahres befassen sich die gleichen Autoren mit den analogen Silylenen und Germylenen<sup>45</sup> und finden einen eindeutigen Beitrag der  $\pi$ -Delokalisation zur Stabilität dieser Verbindungen.

Parallel zu unserer Arbeit ist eine Publikation von Schwarz, Heinemann et al.,<sup>46</sup> in der die Autoren die Verbindungen **1**, **5**, das Diaminocarben, sowie die entsprechenden Analoga des Siliziums anhand einer Vielzahl ihrer rechnerisch zugänglichen Eigenschaften vergleichen. Dazu zählen isodesmische Reaktionen, die Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität sowie die elektronische Struktur, ermittelt mit Hilfe der AIM-Analyse. Insgesamt kommen die Autoren zu dem Schluß, daß die ungesättigten Carbene und Silylene vom Arduengo-Typ im Vergleich zu den verwandten gesättigten Verbindungen stark von einer verstärkten Delokalisation mit aromatischem Charakter profitieren.

Das Ziel der hier präsentierten Untersuchungen war es, ein umfassendes Verständnis der elektronischen Struktur der Carbene, Silylene und Germylene vom Arduengo-Typ zu erlangen. Dies erschien als notwendige Voraussetzung zum Verständnis von Komplexen dieser Verbindungen mit Übergangsmetallen, dem eigentlichen Thema dieser Arbeit.

### 3.2. Methoden

Die Geometrien der Kohlenstoff- und Silizium-Verbindungen wurden zunächst auf HF/6-31G(d) und dann auf MP2/6-31G(d)-Niveau optimiert und durch Berechnung der analytischen 2. Ableitungen auf dem letzteren Niveau als Minima auf der Potentialhyperfläche identifiziert. Die auf diesem Niveau erhaltenen Energien dienten als Grundlage zur Berechnung der Energiebilanz der isodesmischen Reaktionen. Die Energiebilanz der Hydrierungen wurden aus MP4/6-311G(d,p)//MP2/6-31G(d)-Energien berechnet.

Die Geometrien der Germanium-Verbindungen wurden mit HF- und MP2-Rechnungen unter Verwendung des Pseudopotentials der Arbeitsgruppe von Stoll und Pireaux mit einer (31/31/1)-Valenzbasis am Germanium<sup>47</sup> und der 6-31G(d)-Basis an allen anderen Atomen optimiert. Die dabei erhaltenen Energien wurden zur Berechnung der isodesmischen Reaktionen verwendet. Die Identifikation der Minima erfolgte durch die Berechnung der numerischen 2. Ableitungen auf dem gleichen Niveau. Für die Hydrierungsenergien wurde wiederum das MP4/6-311G(d,p)//MP2/6-31G(d)-Niveau verwendet, wobei das Pseudopotential und der Basissatz am Germanium beibehalten wurden.

Für die NBO-Analysen und die Elektronendichteplots wurden die Wellenfunktionen aus den Geometrieoptimierungen verwendet. Die Berechnung der magnetischen Suszeptibilitäten wurde mittels der IGLO-HF Methode mit dem Basissatz II<sup>48</sup> unter Verwendung der MP2/6-

31G(d)-Geometrien durchgeführt. Die Berechnung der NICS Werte erfolgte mittels GIAO-HF/TZ und GIAO-DFT(BPW91)/TZ.

Aufgrund der Notwendigkeit, eine Vielzahl von Konformationen zu berücksichtigen, wurden die Geometrieoptimierungen im Falle des Bis(diisopropylamino)carbens mittels DFT auf B3LYP/6-31G(d)-Niveau durchgeführt. Zu Vergleichszwecken wurden auch **1** und **5**, sowie deren Hydrierungsprodukte auf diesem Niveau berechnet.

Es wurden die Gaussian92,<sup>49</sup> Gaussian94<sup>50</sup> und Turbomole<sup>51</sup> Programmpakete verwendet.

### 3.3. Die Carbene

#### 3.3.1. Geometrien

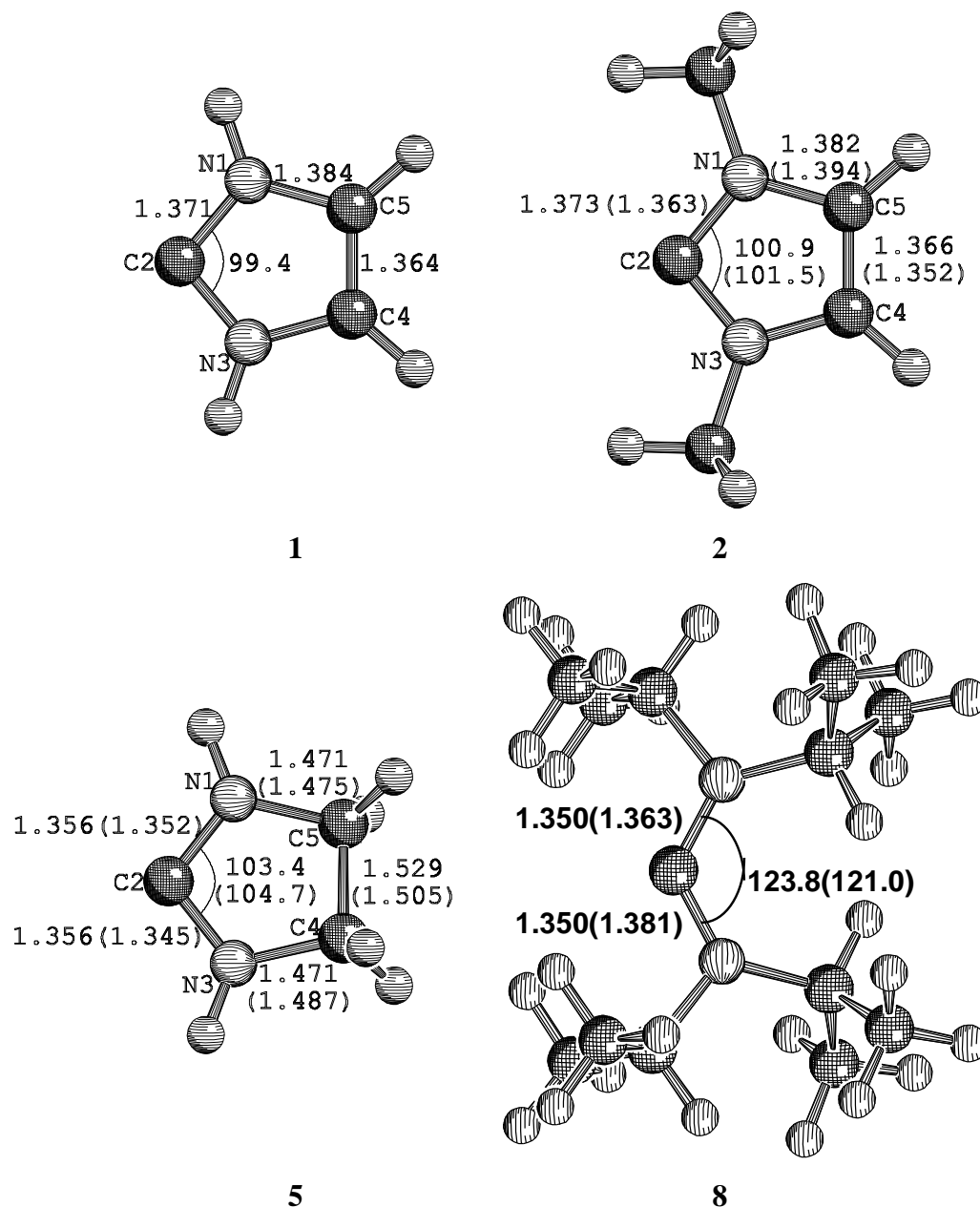


Abb. 3: Optimierte Geometrien der Diaminocarbene. **1**, **2**, **5** auf MP2/6-31G(d)-Niveau, **8** auf B3LYP/6-31G(d)-Niveau. In Klammer die experimentellen Werte für das 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden<sup>35</sup>, für das 1,3-Dimesityl-Derivat von **5**<sup>39</sup> und für **8**.<sup>40</sup>

Abbildung 3 zeigt die optimierten Geometrien der untersuchten Diaminocarbene. Der Vergleich zeigt eine gute Übereinstimmung der auf MP2-Niveau err

rechneten Strukturen mit den

Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse. Die auf B3LYP-Niveau errechnete Struktur des Bis(diisopropylamino)carbens weicht stärker von den experimentellen Befunden ab, allerdings weist der in der Röntgenstruktur zu sehende große Unterschied zwischen den beiden Stickstoff-Carbenkohlenstoff-Bindungslängen auf verzerrende Packungseffekte hin.

Die berechneten Strukturen des Imidazol-2-ylidens **1** und seines 1,3-Dimethyl-Derivates **2** sind sich sehr ähnlich, so daß alle Aussagen zu **1** sinngemäß auch auf **2** zutreffen. Die errechnete Geometrie des Bis(diisopropylamino)carbens **8** ist mit den übrigen Werten aufgrund der verschiedenen Niveaus eigentlich nicht vergleichbar, da aber B3LYP/6-31G(d) für **1** dem MP2/6-31G(d)-Niveau sehr ähnliche Resultate liefert (C<sub>Carben</sub>-N-Abstand mit B3LYP: 1.372 Å), erscheint ein Vergleich unter Vorbehalt dennoch sinnvoll.

Der Abstand der Stickstoffatome zum Carbenkohlenstoff ist in **1** deutlich größer als im Imidazol-2-yliden **5** oder in **8**. Dagegen ist der Abstand der Stickstoffatome zu den verbliebenen Kohlenstoffatomen in **1** kürzer als in **5**. Insgesamt ist zu erkennen, daß in **1** eine Angleichung der C-N-Bindungslängen stattfindet, ein für ein aromatisches System typischer Effekt. Der C-C-Abstand ist in **1** erwartungsgemäß kürzer als in **5**, da in **1** formal eine C-C Doppelbindung vorliegt. Im Einklang mit dem vorher Gesagten ist diese Bindung allerdings länger als eine normale C-C Doppelbindung, wenn auch nicht so lang wie die C-C-Bindungen in Benzol.

Der N-C-N-Bindungswinkel beträgt in **8** fast 124°. Durch den Ringschluß verengt sich dieser Winkel in **5** auf etwa 103°. In **1** ist dieser Winkel kleiner als 100°. Diese zusätzliche Verkleinerung gegenüber **5** ist auf das Zusammenziehen des Ringes durch die kürzere C-C-Bindung zurückzuführen.

### 3.3.2. Hydrierungen und isodesmische Reaktionen

Die thermodynamische Stabilität eines Carbens kann auf vielfältige Weise abgeschätzt werden. Ein mögliches Maß ist die Hydrierungsenergie, also die Reaktionsenergie  $\Delta E_{\text{Hyd}}$  der Reaktion  $\text{CR}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{R}_2$ . Abbildung 4 zeigt die Geometrien der Hydrierungsprodukte der unten suchten Carbene.

In allen Fällen vergrößert sich durch die Hydrierung der Abstand der Stickstoffatome zum Carbenkohlenstoff. Dies ist zu erwarten, da so eine partielle Doppelbindung in eine reine Einfachbindung überführt wird. Die Hydrierung der ringförmigen Verbindungen **1** und **5** führt außerdem zu einer Aufhebung ihrer Planarität, da die Hybridisierung des Stickstoffs von  $\text{sp}^2$  zu  $\text{sp}^3$  wechselt. Von **1** zu **9** vergrößern sich auch die N<sub>1/3</sub>-C<sub>5/4</sub>-Abstände, während der C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>-

Abstand kleiner wird. Dies entspricht einer Lokalisierung der C-C Doppelbindung, die aus der Aufhebung des  $\pi$ -Elektronensystems resultiert.

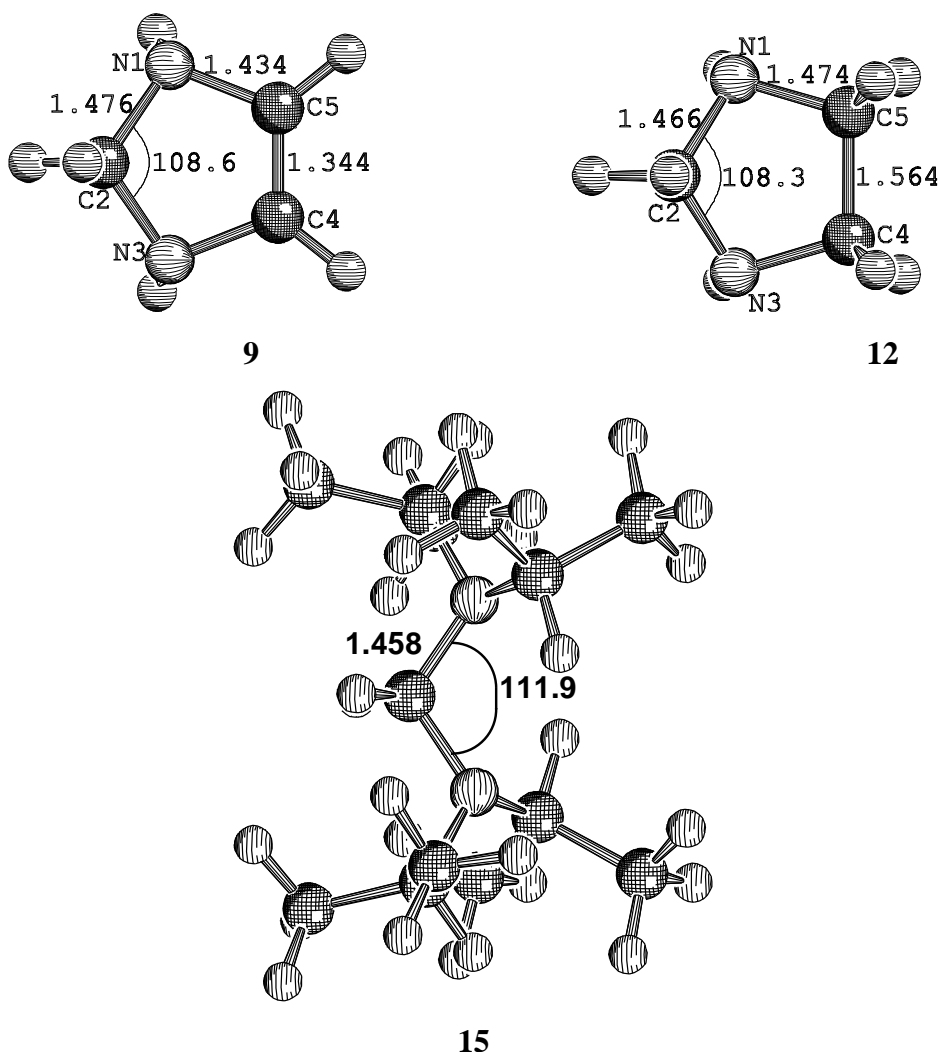


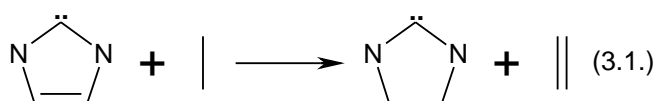
Abb.4: Optimierte Geometrie der Hydrierungsprodukte der Diaminocarbenen **9** und **12** auf MP2/6-31G(d)-Niveau, **15** auf B3LYP/6-31G(d)-Niveau.

Das Hauptinteresse gilt jedoch der Thermodynamik der Hydrierung. Tabelle 1 zeigt die errechneten Hydrierungsenergien. Es ist offensichtlich, daß allein durch die Substitution des Carbenkohlenstoffs mit Aminogruppen die größte Stabilisierung erreicht wird, nämlich etwa 80 kcal/mol. Die Bildung eines Ringes bringt lediglich etwa 7 kcal/mol zusätzlich, während die Einführung der Doppelbindung in den Ring immerhin weitere 15 bis 20 kcal/mol zur Stabilisierung beiträgt. Dieses Resultat deckt sich mit der Beobachtung, daß bestimmte Derivate von **1**, wie z.B. das 1,3,4,5-Tetramethyl-Derivat, stabil sind, während die analogen Derivate von **5** dimerisieren.<sup>2,35,38</sup>

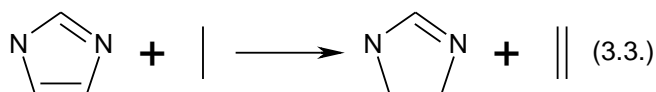
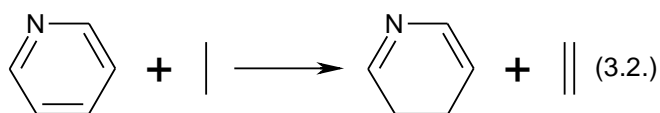
Tab.1: Hydrierungsenergien der Carbene  $\text{CH}_2$  (im gegenüber dem Triplett-zustand instabilen Singulettzustand  $^1\text{A}_1$ ), **1**, **5** und **8** auf MP4/6-311G(d,p)-Niveau  $\Delta E_{\text{Hyd,MP4}}$  und B3LYP/6-31G(d)-Niveau  $\Delta E_{\text{Hyd,B3LYP}}$ .

Reaktion	$\Delta E_{\text{Hyd,MP4}}(\text{kcal/mol})$	$\Delta E_{\text{Hyd,B3LYP}}(\text{kcal/mol})$
$\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$	-130.4	
$\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2(\text{1}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2(\text{9})$	-20.8	-23.7
$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2(\text{5}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2(\text{12})$	-39.7	-39.5
$\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{N}_2(\text{8}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{N}_2(\text{15})$		-46.1

Es liegt nahe, zu vermuten, daß die erhöhte Stabilität von **1** bzw. seinen Derivaten auf eine zyklische Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen zurückzuführen ist. Wenn keine zusätzlichen Näherungen eingeführt werden sollen, ist es nicht möglich, ein Molekül ohne Delokalisation zu berechnen. Die folgende isodesmische Reaktion erlaubt es aber, das konjugierte  $\pi$ -Elektronensystem aufzuheben, ohne allzu viele sonstige Parameter zu ändern:



Damit ist die Energiebilanz der Reaktion (3.1.) ein gutes Maß für die stabilisierende Wirkung der  $\pi$ -Elektronenkonjugation in **1**.  $\Delta E$  für diese Reaktion ist +27.8 kcal/mol (MP2/6-31G(d)). Die Energiebilanz der entsprechenden Reaktion (3.2.) des klassischen Heteroaromaten Pyridin ist +48.1 kcal/mol (MP2/6-31G(d)), für das in Lehrbüchern<sup>52</sup> meist als aromatisch bezeichnete Imidazol ergibt sich aus Reaktion (3.3.) eine Stabilisierung von  $\Delta E = +32.8$  kcal/mol (MP2/6-31G(d)):





Die berechneten thermodynamischen Daten ergeben also für das Imidazol-2-ylidene eine deutliche Stabilisierung gegenüber den nicht konjugierten Diaminocarbenen **5** und **8**, die offenbar auf einen aromatischen Effekt zurückzuführen sind, der in etwa so groß wie im Imidazol, aber kleiner als im Pyridin ist.

### 3.3.4. Magnetische Eigenschaften

Eines der wichtigsten Kennzeichen aromatischer Systeme ist der Ringstrom. Ein Maß für diesen Effekt lässt sich aus der magnetischen Suszeptibilität erhalten. Deren Anisotropie  $\Delta\chi$ , die Differenz der Komponenten senkrecht zum Ringsystem und der gemittelten Komponenten in der Ebene des Ringes, wächst proportional zum Ringstrom.<sup>53,54</sup> Der Wert für  $\Delta\chi$  hängt allerdings auch von der Ringgröße ab. Daher schlug Schleyer 1996 vor, statt dessen die absolute chemische Verschiebung im geometrischen Zentrum des Ringes als Maß für die Stärke des Ringstromes zu verwenden. Der nach Umkehrung des Vorzeichens erhaltene Wert wird *nucleus independent chemical shift (NICS)*<sup>55</sup> genannt. Je negativer er ist, desto größer ist der Ringstrom. Die Ergebnisse für  $\Delta\chi$  und NICS sind in Tabelle 2 zu sehen.

Tab. 2: Die Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität  $\Delta\chi$  auf IGLO-HF/II-Niveau, NICS Werte auf GIAO-HF/TZ-Niveau (in Klammern auf GIAO-DFT(BPW91)-Niveau).

	$\Delta\chi$ (ppm cgs)	NICS
<b>1</b>	27.71	-13.7(-14.4)
<b>5</b>	9.00	-6.9(-7.2)
Imidazol	31.25	-
Pyridin	50.27	-

Die Werte für  $\Delta\chi$  führen zu dem gleichen Resultat wie die Energiebilanz der *resonanzmischen* Reaktionen. Zwar ist der Ringstromeffekt im Imidazol-2-yliden nicht so groß wie im Pyridin, er erreicht aber die gleiche Größenordnung wie im Imidazol. Interessant ist in diesem Zusammenhang auch der Vergleich mit der C-C gesättigten Verbindung **5**. Zwar ist hier die magnetische Suszeptibilität entschieden weniger anisotrop, was die Sonderrolle von **1** noch einmal unterstreicht. Trotzdem erzeugt offenbar bereits die Delokalisation des N-C-N Systems einen verwandten Effekt. Noch deutlicher zeigt sich dies in den NICS Werten. Auch hier ist ein großer Unterschied zwischen **1** und **2** sichtbar, der NICS Wert für **5** ist jedoch merklich verschie-

den von null, was auch der Vergleich mit dem NICS Wert von Cyclopentadien, -3.2 auf HF/6-31+G(d)-Niveau,<sup>55</sup> deutlich macht. Insgesamt zeigt sich auch in den magnetischen Eigenschaften der aromatische Charakter des Imidazol-2-ylidens, zusätzlich ergeben sich Hinweise auf die Delokalisation der freien Elektronenpaare der Stickstoffatome im Imidazolin-2-yliden. Hinsichtlich der NICS Werte ist noch eine Anmerkung zumachen. Für Benzol ergibt sich auf 6-31+G(d)-Niveau ein NICS Wert von -9.7.<sup>55</sup> Verglichen damit sind die hier präsentierten Werte sehr hoch. Auf dem gleichen Niveau erhält man jedoch für Pyrrol -15.1 und für das Cyclopentadienylanion -14.3.<sup>55</sup> Offenbar sind die NICS-Resultate zwischen Fünf- und Sechsern nicht vergleichbar, was möglicherweise auf den Einfluß der bei ersteren dichter am Ringzentrum liegenden  $\sigma$ -Bindungen zurückzuführen ist.

### 3.3.5. Dioxocarbene

Insbesondere in der ersten theoretischen Arbeit Arduengo und Dixons zu den stabilen Diaminocarbenen,<sup>41</sup> sowie in Cioslowskis Arbeit zu diesem Thema<sup>42</sup> wird betont, daß der -I Effekt der Stickstoffatome von weit größerer Bedeutung als ihre freien  $\pi$ -Elektronenpaare sei. Das bedeutete aber, daß ein stärker elektronegativer Substituent als Stickstoff auch zu einer stabileren Verbindung führte. In diesem Sinne vielversprechende Moleküle sind das 1,3-Dioxa-4-cyclopenten-2-yliden **16** und seine Derivate. Die Geometrien von **16** und seinem Hydrierungsprodukt **17** sind in Abbildung 5 dargestellt.

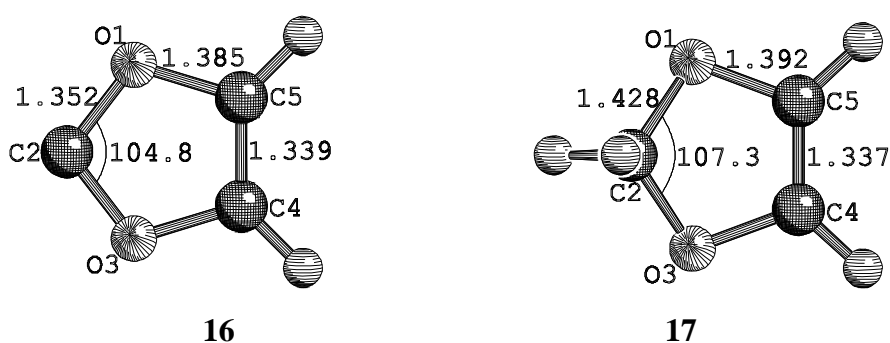


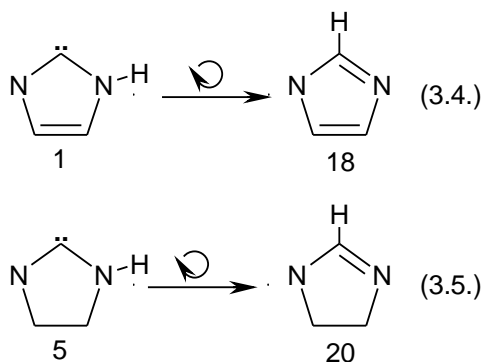
Abb. 5: Optimierte Geometrien von 1,3-Dioxa-4-cyclopenten-2-yliden **16** und seinem Hydrierungsprodukt **17** auf MP2/6-31G(d)-Niveau.

Die C-C-Bindung in **16** ist kürzer als in **1** und ähnelt mehr einer echten C-C Doppelbindung. Die beiden O<sub>1/3</sub>-C<sub>5/4</sub>-Bindungen in **16** sind genauso lang wie die N<sub>1/3</sub>-C<sub>5/4</sub>-Bindungen in **1**, obwohl Sauerstoff einen kleineren Kovalenzradius als Stickstoff besitzt, was sich auch am kürzeren Carbenkohlenstoff-Sauerstoff-Abstand zeigt. Insgesamt läßt die Geometrie von **16** ein im

Vergleich mit **1** stärker lokalisiertes  $\pi$ -Elektronensystem vermuten. Ein weiteres Zeichen für die Richtigkeit dieser Einschätzung ist die Tatsache, daß sich der C-C-Abstand bei der Hydrierung von **16** im Unterschied zur Beobachtung bei der Hydrierung von **1** kaum verkürzt, die Bindung also durch die Aufhebung des  $\pi$ -Elektronensystems nicht stärker lokalisiert wird. Die im Vergleich mit Stickstoff kleinere  $\pi$ -Donorfähigkeit des Sauerstoffs ist also in den Geometrien von **16** und **17** gut zu erkennen. Seine größere Elektronegativität ist bekannt. Wie wirkt sich dies nun auf die Stabilität von **16** aus? Die Energiebilanz der Hydrierungsreaktion **16** + H<sub>2</sub> → **17** ist  $\Delta E = -38.4 \text{ kcal/mol}$  auf MP4/6-311G(d)-Niveau. **16** ist also thermodynamisch weniger stabil als **1** oder etwas stabiler wie das C-C gesättigte Carben **5**. Dies steht im Widerspruch zu den Resultaten, die eine Dominanz der Elektronegativität des Substituenten bei der Stabilisierung der Carbene erbrachte.

### 3.3.6. Reaktion der Diaminocarbene

Zwei Reaktionen des Imidazol-2-ylidens **1** und des Imidazolin-2-ylidens **5** sollen hier untersucht werden. Zunächst wird die Protonumlagerung vom Stickstoffatom zum Carbenkohlenstoff behandelt, die zum Imidazol **18** bzw. zum 2-Imidazolin **20** führt:



Anschließend wird ein nukleophiler Angriff auf den Carbenkohlenstoff anhand der Addition eines Wasserstoffanions modelliert.

Die Umlagerung eines Protons ist deshalb von besonderem Interesse, da **1** hier in eine Verbindung überführt wird, die allgemein als aromatisch stabilisiert gilt. Wenn in **1** keine aromatische Stabilisierung vorhanden ist, so muß die Umlagerung neben dem Energiegewinn durch die Absättigung der Kohlenstoffvalenzen zusätzlich die aromatische Stabilisierungsenergie des Imidazols erbringen. Die Umlagerung von **5** zu **20** muß dann entsprechend weniger exotherm sein. Abbildung 6 zeigt die errechneten Geometrien.

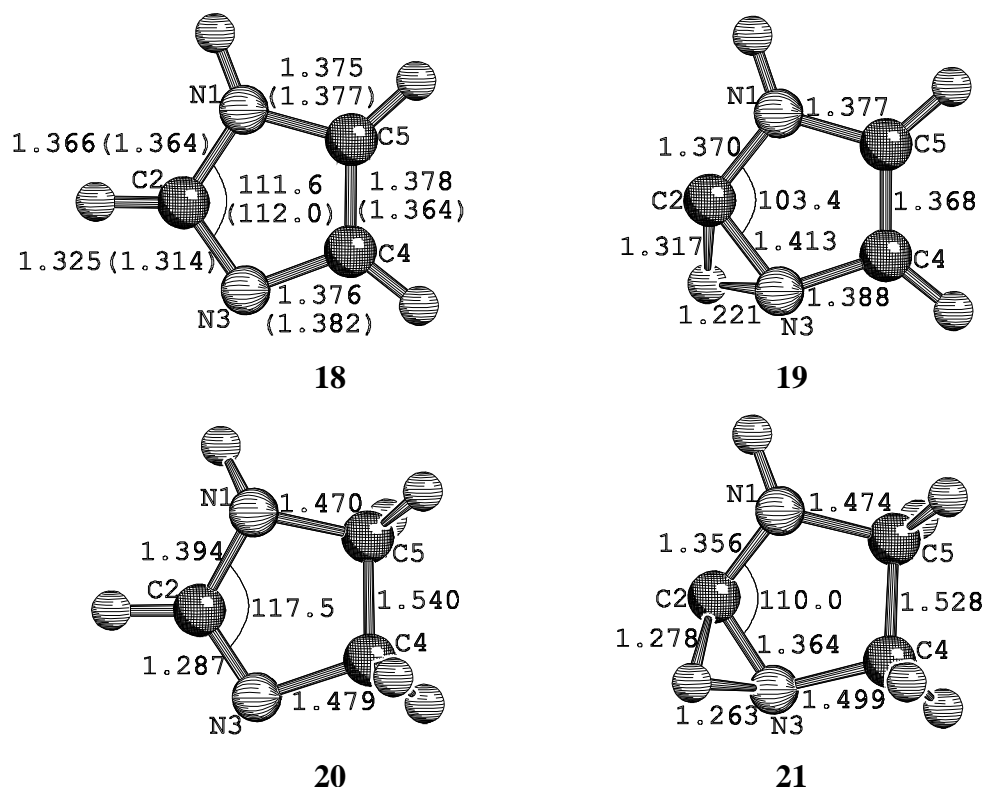


Abb. 6: Geometrien des Imidazols **18**, des 2-Imidazolins **20**, sowie des Übergangszustandes **19** zwischen **1** und **18** und des Übergangszustandes **21** zwischen **5** und **20** auf MP2-6-31G(d)-Niveau. In Klammern experimentelle Werte für Imidazol. <sup>56</sup>

Der Vergleich von **18** mit **20** läßt die erwarteten aromatischen Eigenschaften des Imidazols **18** erkennen. Der Unterschied zwischen der formalen Einfachbindung N<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> und der formalen Doppelbindung C<sub>2</sub>-N<sub>3</sub> beträgt in **20** mehr als 0.1 Å, in **18** dagegen nur etwa 0.04 Å. Die beiden formalen Einfachbindungen N<sub>1/3</sub>-C<sub>5/4</sub> sind in **18** deutlich kürzer. Verglichen mit **1** ist die C-C Doppelbindung in **18** etwas verlängert, während die N<sub>1/3</sub>-C<sub>5/4</sub> Einfachbindungen kürzer sind. Dies bestätigt die schon in den thermodynamischen und magnetischen Eigenschaften sichtbare geringfügig stärkere Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen in **18**. Von **5** zu **20** bleibt der N<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-C<sub>4</sub>-N<sub>3</sub> Teil der beiden Verbindungen praktisch unverändert. Da die Elektronen hier weitgehend lokalisiert sind, sind sie von der Änderung der N<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-N<sub>3</sub> Einheit nicht betroffen. Die beiden Übergangszustände **19** und **21** sind sich relativ ähnlich und befinden sich früh auf den jeweiligen Reaktionswegen, wie ins besonders die C<sub>2</sub>-N<sub>3</sub>-Bindungslänge zeigt.

Die Energiebilanz der Umlagerung von **1** zu **18** ist  $\Delta E = -27.0$  kcal/mol, die der Umlagerung von **5** zu **20**  $\Delta E = -23.0$  kcal/mol auf MP4/6-311G(d,p)-Niveau. Die Differenz zwischen den beiden Energiebilanzen von 4 kcal/mol sollte der zusätzlichen aromatischen Stabilisierung des

Imidazols **18** gegenüber dem Imidazol-2-yliden **1** entsprechen. In der Tat stimmt der Wert in etwa mit der Differenz der aus den isodesmischen Reaktionen erhaltenen Stabilisierungsenergien der beiden Verbindungen von 5 kcal/mol auf MP2/6-31G(d)-Niveau überein. Beide Resultate zeigen, daß der aromatische Charakter von **18** nur wenig ausgeprägter als der von **1** ist.

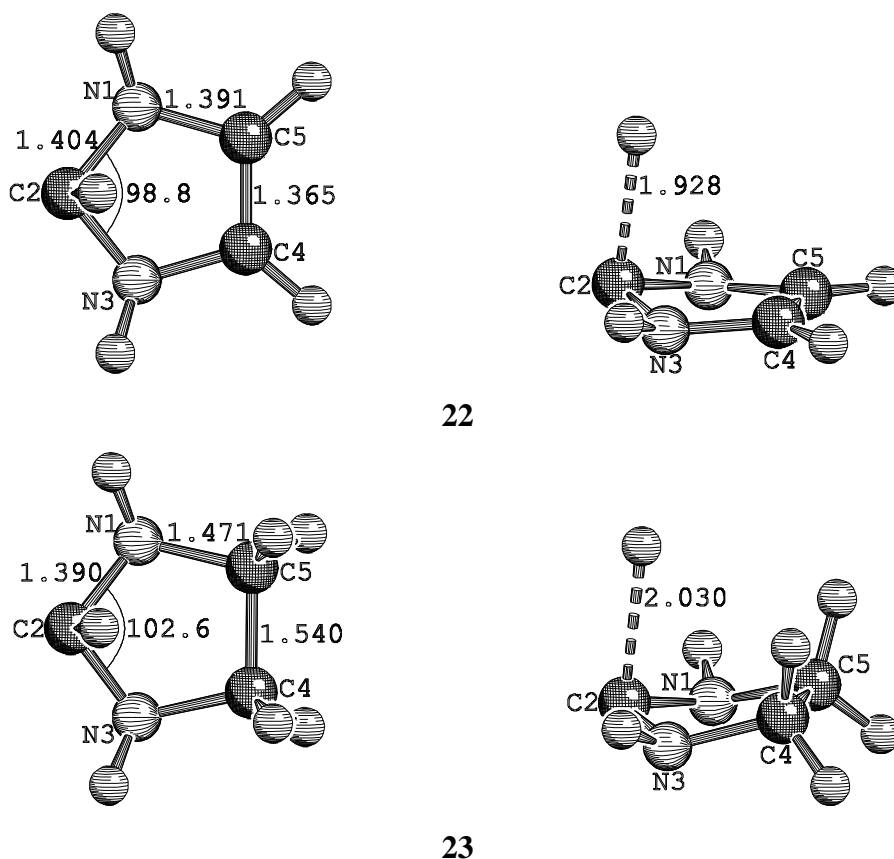


Abb. 7: Geometrie des Übergangszustandes **22** der Addition von  $\text{H}^-$  an das Imidazol-2-yliden **1** und des Übergangszustandes **23** der Addition von  $\text{H}^-$  an das Imidazolin-2-yliden **5** auf MP2/6-31++G(d,p)-Niveau.

Die Barrieren der beiden Reaktionen betragen 44.1 kcal/mol bzw. 44.7 kcal/mol auf MP4/6-311G(d,p)-Niveau. Diese relativ hohen Werte entsprechen der Beobachtung, daß die Protonenumlagerung keine typische Reaktion der Diaminocarbene ist. Für deren Stabilität bedeutender ist ein nukleophiler Angriff auf das formale leere  $\pi$ -Orbital des Carbenkohlenstoffs. Ein solcher Angriff läßt sich durch die Addition eines Wasserstoffanions modellieren. Da es dabei um die kinetische Stabilität der Diaminocarbene geht, sind in erster Linie die Übergangszustände der Reaktionen von Interesse. Der Übergangszustand **22** der  $\text{H}^-$ -Addition an **1** und der Übergangszustand **23** der  $\text{H}^-$ -Addition an **5** sind in Abbildung 7 dargestellt. Da es sich bei den Ver-

bindungen um Anionen handelt, wurde ein Basissatz mit diffusen Funktionen gewählt und ihre Berechnung auf MP2/6-31++G(d,p)-Niveau durchgeführt. Die Geometrie der beiden Übergangszustände ist sich relativ ähnlich. Als Maß für ihre Position auf der jeweiligen Reaktionskoordinate bietet sich die C<sub>2</sub>-H-Bindungslänge an. Sie ist in **22** kürzer als in **23**, d.h., bei der Addition von H<sup>-</sup> an **1** ergibt sich ein späterer Übergangszustand als bei der Addition an **5**. Nach dem Hammond-Postulat sollte die letztere Reaktion stärker exotherm sein. In der Tat ist die Energiebilanz für die Addition an **1**  $\Delta E = -8.4$  kcal/mol, die Addition an **5** erfolgt mit  $\Delta E = -27.7$  kcal/mol (MP2/6-31++G(d,p)). Auf dem gleichen Niveau erhält man für die Barrieren 13.2 kcal/mol bzw. 4.0 kcal/mol. Das Imidazol-2-yliden ist also gegen nukleophile Angriffe sowohl kinetisch als auch thermodynamisch stabiler als **5**. Arduengo vermutete dagegen eine ausschließlich kinetische Stabilisierung.<sup>43</sup> Diese führte er auf die durch die Doppelbindung erhöhte Elektronendichte oberhalb der Ringebene zurück. Angesichts der hier präsentierten Resultate scheint jedoch die Abschirmung des Carbenkohlenstoffs durch Delokalisation von  $\pi$ -Elektronen in sein formales  $\pi$ -Orbital wahrscheinlicher. Von großer Bedeutung für die Stabilität der Carbene ist auch ihre Dimerisierung zu Olefinen. Diese wurde bereits von Heinemann und Thiel untersucht,<sup>44</sup> weshalb hier auf eine erneute Berechnung verzichtet wurde. Auf MP2/TZ2P//HF/TZ2P-Niveau ergibt sich, daß das Dimere von **1** um 32.8 kcal/mol weniger stabil als das Dimere von **5** ist. Dies entspricht von der Größenordnung her der aus den hier präsentierten thermodynamischen Daten abschätzbaren zusätzlichen Stabilisierung zweier Monomere von **1**.

### 3.3.7. NBO-Analyse

Bisher wurden die elektronischen Eigenschaften der Carbene anhand passender Observablen diskutiert. Jetzt soll festgestellt werden, ob die dabei gewonnenen Einsichten sich mittels einer Analyse der Wellenfunktion bestätigen lassen. Den Schwerpunkt der Analyse wird die NPA bilden, also die Atomladungen, sowie die Population des formalen  $\pi$ -Orbitals des Carbenkohlenstoffs. Die NBO dient dazu, die Polarität der Bindungen des Carbenkohlenstoffs zu ermitteln. Tabelle 3 enthält die berechneten Daten.

Die Population des  $\pi$ -Orbitals des Carbenkohlenstoffs hängt von der Delokalisation der freien Elektronenpaare der Nachbaratome ab. In Übereinstimmung mit den bisher präsentierten Resultaten ist die Population im Imidazol-2-yliden durch die Doppelbindung gegenüber dem Imidazolin-2-yliden **5** deutlich erhöht. Im Dioxocarbon **16** ist sie dagegen geringer, was sich auf stärkere Lokalisation der freien Elektronenpaare des kleineren und stärker elektronegativen

Sauerstoffs zurückführen läßt. In direktem Zusammenhang mit diesen Werten stehen die Atomladungen des Carbenkohlenstoffs in den drei Verbindungen. In **1** ist er fast neutral, in **5** ist er, bedingt durch die kleinere Population seines  $p_{\pi}$ -Orbitals, leicht positiv geladen. In **16** trägt er fast eine halbe positive Ladung, die durch die geringe  $p_{\pi}$ -Population und die starke Polarität der C<sub>2</sub>-O- $\sigma$ -Bindungen verursacht wird. Die Polaritäten der  $\sigma$ -Bindungen zwischen dem Carbenkohlenstoff und den Heteroatomen lassen sich Tabelle 3 anhand der prozentualen Beteiligung des Heteroatoms an der jeweiligen Bindung zugeordneten NBO entnehmen. Die starke Polarität der C<sub>2</sub>-O-Bindung und die hohe Ladung des Carbenkohlenstoffs in **16** zeigen unter Berücksichtigung der im Vergleich mit **1** höheren Hydrierungsenergie dieser Verbindung, daß die Polarität der  $\sigma$ -Bindungen nicht, wie von Cioslowski vermutet, <sup>42</sup> verantwortlich für die Stabilität der Imidazol-2-yliden sein kann.

Tab. 3: Daten der NBO-Analyse auf MP2/6-31G(d) (B3LYP/6-31G(d))-Niveau von Imidazol-2-yliden (**1**), Imidazolin-2-yliden (**5**), Bis(diisopropylamino)carben (**8**), 1,3-Dioxa-4-cyclopenten-2-yliden (**16**), Imidazol (**18**), Aminocarben (**24**), Aminocarben (nichtplanar) (**24a**). Population des  $p_{\pi}$ -Orbitals des Carbenkohlenstoffsp  $p_{\pi}(C_2)$ , seine Ladung  $q(C_2)$ , die Ladung des Nachbaratoms  $X^a$   $q(X)$  und der prozentuale Anteil des Atoms  $X^a$  an der C<sub>2</sub>-X- $\sigma$ -Bindung %X(C<sub>2</sub>-X) <sub>$\sigma$</sub> .

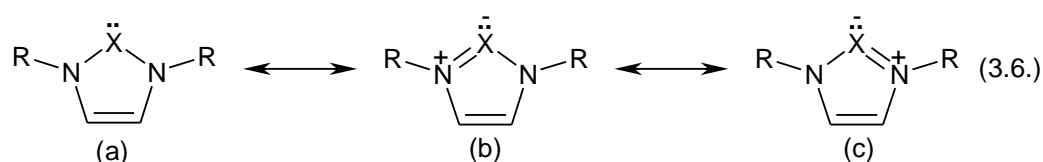
	$p_{\pi}(C_2)$	$q(C_2)$	$q(X^a)$	%X <sup>a</sup> (C <sub>2</sub> -X <sup>a</sup> ) <sub><math>\sigma</math></sub>
<b>1</b>	0.67(0.63)	0.06(0.11)	-0.59(-0.61)	66.9(67.0)
<b>5</b>	0.53(0.53)	0.17(0.19)	-0.68(-0.68)	66.7(66.5)
<b>8</b>	(0.59)	(0.15)	(-0.49)	(65.4)
<b>16</b>	0.46	0.44	-0.49	74.3
<b>18</b>	1.03	0.15	-0.56	61.3
<b>24</b>	0.42	-0.13	-0.77	66.9
<b>24a</b>	0.10	0.11	-1.02	65.2

<sup>a</sup>Es ist X=O für **16** und X=N für die übrigen Verbindungen.

Im Imidazol **18** ist die  $p_{\pi}$ -Population von C<sub>2</sub> um mehr als 50% gegenüber derjenigen von **1** erhöht. Darin spiegelt sich zum einen die etwas stärkere Delokalisation des  $\pi$ -Elektronensystems wieder, die sich auch in den thermodynamischen und magnetischen Unterschieden zwischen **1** und **18** zeigt. Zum anderen muß aber auch berücksichtigt werden, daß formal in **1** der Carben-

kohlenstoff bei leerem  $p_{\pi}$ -Orbital bereits eine gefüllte Valenzschale besitzt, während dies im Falle des C<sub>2</sub> in **18** erst bei einer einfachen Besetzung des  $p_{\pi}$ -Orbitals der Fall ist. Die Kapazität für  $\pi$ -Elektronen ist also beim Carbenkohlenstoff geringer. Dies zeigt sich auch in den Atomladungen. C<sub>2</sub> ist in **1** weniger positiv geladen als in **18**; wenn also die  $p_{\pi}$ -Population von C<sub>2</sub> in **1** genauso hoch wie in **18** werden soll, muß der Carbenkohlenstoff negativ geladen sein. Dies ist in der Nachbarschaft zu zwei Stickstoffatomen aber nicht zu erwarten.

Es stellt sich nun die Frage, ob **1** überhaupt als Carben betrachtet werden kann, oder ob es sich nicht eher um ein Ylid handelt. Betrachtet man die Grenzstrukturen von **1**, so ist eine andere Formulierung des Problems, ob die carbenartige Grenzstruktur (a) oder die ylidartigen Grenzstrukturen (b) und (c) eine bessere Beschreibung von **1** liefern (die durch Delokalisation der C-CDoppelbindungen entstehenden Grenzstrukturen sind nicht aufgeführt):



Die NBO-Analyse zeigt, daß der Carbenkohlenstoff in **1** positiv geladen und die Population seines  $p_{\pi}$ -Orbitals kleiner als die des C<sub>2</sub> in **18** ist. Auch wenn aufgrund der Nachbarschaft zu zwei Stickstoffatomen keine negative Ladung des Carbenkohlenstoffs zu erwarten ist, so erscheint es angesichts dieser Daten doch übertrieben, die ylidartigen Grenzstrukturen als die dominierenden anzusehen.

Für das Bis(diisopropylamino)carben **8** wurde keine NBO-Analyse auf MP2-Niveau durchgeführt. In Tabelle 3 finden sich daher für diese Verbindung, sowie zum Vergleich auch zu **1** und **5**, die Ergebnisse auf Basis der B3LYP/6-31G(d) Elektronendichte. Es fällt auf, daß die Unterschiede zwischen **1** und **5** anhand dieser Ergebnisse weniger ausgeprägt sind. Besonders auffällig sind allerdings die sehr hohe  $p_{\pi}$ -Population des Carbenkohlenstoffs und die relativ kleine negative Ladung der Stickstoffatome in **8**. Eine naheliegende Erklärung für die erhöhte Donorfähigkeit der Stickstoffatome ist der im Vergleich zu **5** stärkere +I-Effekt, den zwei Isopropylgruppen je Stickstoffatom in **8** im Vergleich zu einem Wasserstoffatom und einer CH<sub>2</sub>-Gruppe je Stickstoffatom in **5** ausüben. Dieser Theorie widerspricht aber die weniger negative Ladung der Stickstoffatome in **8**. Es ist allerdings zu vermuten, daß es sich hier um ein Pro-



blem der NBO-Analyse handelt, da die dem Stickstoff benachbarten Kohlenstoffatome der Isopropylgruppen negativ geladen sind.

Eine weitere Frage, die sich aus der NBO-Analyse von **8** ergibt, ist, warum die Hydrierungsenergie dieser Verbindung bei höherer Population des  $\pi$ -Orbitals des Carbenkohlenstoffs größer als die von **5** ist. Die Antwort liegt in der Geometrie von **8** und seinem Hydrierungsprodukt **15**. Erstere Verbindung ist planar, was zu beträchtlichen sterischen Wechselwirkungen der Isopropylgruppen führt. Die Aufhebung dieser Wechselwirkungen in der nichtplanaren Verbindung **15** bringt einen zusätzlichen Energiegewinn, der die Hydrierungsenergie von **8** erhöht. Ein solcher Effekt kommt in der ringförmigen Verbindung **5** nicht zum Tragen.

### 3.3.8. Das Aminocarben

Es wurde bereits gezeigt, daß ein Großteil der Stabilisierung der Diaminocarbene gegenüber dem  $^1A_1$  Zustand des  $CH_2$ , gemessen an den Hydrierungsenergien etwa 80 kcal/mol, allein in der Nachbarschaft der Stickstoffatome zum Carbenkohlenstoff erklärt werden kann. Dabei ist der Einfluß zweier Effekte zu berücksichtigen. Zum einen begünstigt die Polarität der C-N-Bindungen durch Absenkung der Energie des freien Elektronenpaares den Singulettzustand des Carbens, welches dadurch stabiler wird. Zum anderen wirken die Stickstoffatome als  $\pi$ -Donoren und füllen dadurch das formale leere  $\pi$ -Orbital des Carbenkohlenstoffs, was ebenfalls zu dessen Stabilisierung beiträgt.

Eine Abschätzung der beiden Beiträge erlaubt die Analyse der Drehung um die C-N-Bindung des Aminocarbens. Abbildung 8 zeigt die Geometrie des Aminocarbens auf MP2/6-31G(d)-Niveau, zum einen im planaren Grundzustand **24**, zum anderen im Übergangszustand der Drehung um die C-N-Bindung **24a**.

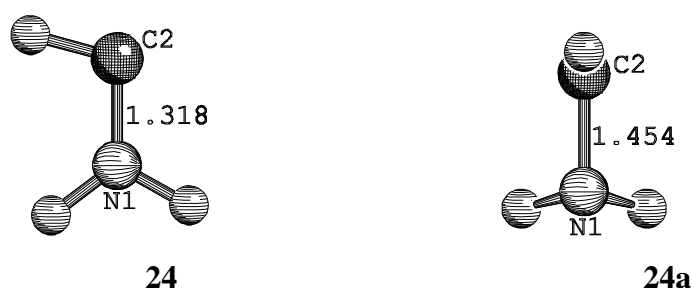


Abb. 8: Geometrie des Aminocarbens im Grundzustand **24** und im Übergangszustand der Rotation um die C-N-Bindung **24a** auf MP2/6-31G(d)-Niveau.

Die C-N-Bindung in **24** ist wesentlich kürzer als die C-N-Bindungen in **1** und auch kürzer als die C-N-Bindungen in **5** und **8**. Da in **24** nur ein Stickstoffatom als Donor fungiert, ist hier die Wechselwirkung zwischen diesem und dem Carbenkohlenstoff nicht delokalisiert. Dagegen wurde in **5** eine leichte Delokalisation des N-C-N-Systems und in **1** eine starke Delokalisation des 6  $\pi$ -Elektronensystems festgestellt, was die länger werdenden C-N-Bindungen erklärt. Im Übergangszustand **24a** ist die C-N-Bindung über 0.1 Å länger, ein Zeichen für die Aufhebung der  $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den beiden Atomen. Die NBO-Analyse bestätigt diese Ergebnisse. In **24** ist die Population des  $\pi$ -Orbitals des Carbenkohlenstoffs 0.42, in **24a** nur noch 0.1 Elektronen. In **5** ist die entsprechende  $\pi$ -Population zwar 0.53 Elektronen, stammt aber von zwei Stickstoffatomen, was mit den größeren C-N-Bindungslängen übereinstimmt (s.h. Tab.3).

**24a** liegt auf MP4/6-311G(d,p)-Niveau 52.5 kcal/mol über dem Grundzustand **24**, die N  $\rightarrow$  C  $\pi$ -Donierung bringt also einen Energiegewinn von rund 50 kcal/mol. Der Unterschied in den Hydrierungsenergien zwischen CH<sub>2</sub> im Singulettzustand und **8** beträgt ungefähr 80 kcal/mol (s.h. Tab. 1). Obwohl die vorliegenden Daten aufgrund der unterschiedlichen Rechenniveaus nicht direkt vergleichbar sind, kann doch gefolgert werden, daß die Stabilisierung von Diaminocarben gegenüber CH<sub>2</sub> mindestens genauso von der  $\pi$ -Donierung der Stickstoffatome, wie von deren Elektronegativität bestimmt wird.

### 3.3.9. Zusammenfassung

Die thermodynamischen und magnetischen Eigenschaften des Imidazol-2-ylidens **1**, sowie die NBO-Analyse seiner MP2/6-31G(d) Elektronendichte, lassen übereinstimmend darauf schließen, daß diese Verbindung durch die Delokalisation ihres 6  $\pi$ -Elektronensystems stabilisiert wird. Diese Delokalisation hat aromatischen Charakter, die Ausprägung typischer aromatischer Eigenschaften ist nur wenig schwächer als im Imidazol **18**. Wenn damit auch die C-C Doppelbindung eine wichtige Rolle für die besondere Stabilität von Derivaten von **1** spielt, so zeigen die Beispiele des Imidazolin-2-ylidens **5** und des Bis(diisopropylamino)carbens **8** dennoch, daß bereits zwei Aminogruppen in Nachbarschaft zum Carbenkohlenstoff diesen entscheidend stabilisieren. Es wurde demonstriert, daß dabei der Donierung durch die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome eine genauso große oder sogar größere Bedeutung als deren Elektronegativität zukommt. Die Delokalisation des 6  $\pi$ -Elektronensystems und die Donierung der freien Elektronenpaare der Stickstoffatome wirken sich insbesondere in der Erhöhung der Population

des  $p_{\pi}$ -Orbitals des Carbenkohlenstoffs aus. Diese erhöhte Population wird ein wichtiger Schlüsselum Verständnis der noch zu diskutierenden Übergangsmetallkomplexe von 1 sein.

### 3.4 Die Silylene und Germylene

#### 3.4.1 Die Geometrien

Abbildung 9 zeigt die optimierten Geometrien der Diaminosilylene **3** und **6** und der Diamino-germylene **4** und **7** auf MP2/DZP-Niveau. Die Geometrie des C-Cungesättigten Silylens **3** ist, bis auf den zu kleinen N-Si-N-Winkel, in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten für sein 1,3-Di-tert-butyl-Derivat. Die Abweichungen der errechneten Geometrie des analogen Germylens **4** vom Experiment sind deutlich größer.

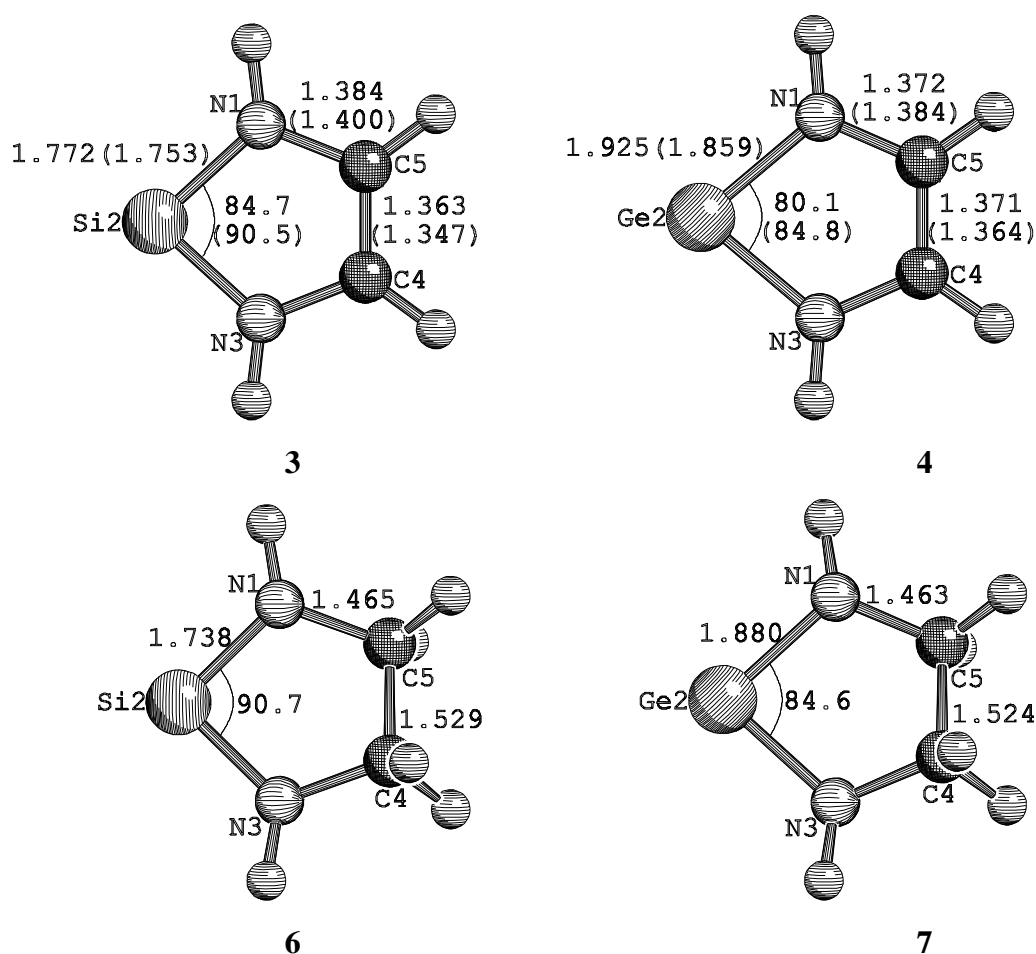


Abb. 9: Optimierte Geometrien des 1,3,2-Diazasilol-2-ylidens **3**, des 1,3,2-Diazagermol-2-ylidens **4**, des 1,3,2-Diazasilolin-2-ylidens **6** und des Diazagermolin-2-ylidens **7** auf MP2/6-31G(d)-Niveau mit Stuttgarter ECP und (31/31/1)-Valenzbasis am Germanium. In Klammern die experimentellen Werte für die 1,3-Di-tert-butyl-Derivate von **3**<sup>36</sup> und **4**.<sup>37</sup>

Die Geometrie des N-C-C-N Rückgrats des Silylens **3** ist praktisch identisch zu der des Carbens **1**. Dies läßt zunächst auf ein ähnlich stark delokalisiertes System schließen. Die N-Si-Bindungslängen sind natürlich größer als die N-C<sub>2</sub>-Bindungslängen in **1**, was wiederum zu dem vergleichsweise kleinen N-Si-N-Winkel führt. Die von diesem Winkel ausgehende Spannung ist neben der Delokalisation eine weitere mögliche Erklärung für die gegenüber einer C-C Doppelbindung verlängerte C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>-Bindung in **3**. Im analogen C-C ungesättigten Germylen **4** sind erwartungsgemäß die N-Ge-Bindungen noch länger als die N-Si-Bindungen in **3**, der N-Ge-N-Winkel ist kleiner als der entsprechende N-Si-N-Winkel. Gegenüber **4** ist die C-C-Bindung in **3** verlängert, die beiden N<sub>1/3</sub>-C<sub>5/4</sub>-Bindungen dagegen verkürzt. Während sich die Verlängerung der C-C-Bindung auch durch die weiter erhöhte Spannung des sehr kleinen N-Ge-N-Winkels erklären ließe, deutet die gleichzeitige Verkürzung der formalen N-C Einfachbindungen auf eine verstärkte Delokalisation des  $\pi$ -Elektronensystems hin.

Im C-C gesättigten Silylen **6** ist im Vergleich zum Silylen **3** der Si-N-Abstand verkürzt und der N-Si-N-Winkel vergrößert. Das C-C ungesättigte Carben **1** und das C-C gesättigte Carben **5** unterscheiden sich in der gleichen Weise voneinander. Als mögliche Ursachen kommen wiederum die verstärkte Lokalisierung der N  $\rightarrow$  Si  $\pi$ -Donierung durch den Wegfall des 6  $\pi$ -Elektronensystems sowie die Aufweitung des Ringes durch die Vergrößerung des C-C-Abstandes in Frage. Der Wegfall des delokalisierten  $\pi$ -Systems macht sich auch in der Verlängerung der N<sub>1/3</sub>-C<sub>5/4</sub>-Bindungen bemerkbar. Insgesamt ist auch beim Silylen **6** die große Ähnlichkeit der N-C-C-N Einheit zum analogen Carben **5** auffällig. Für die Unterschiede in den Geometrien des C-C gesättigten Germylens **7** und des C-C ungesättigten Germylens **4** ergibt sich das gleiche wie für die soeben besprochenen Silylene **6** und **3**. Es fällt außerdem auf, daß die N-C-C-N Einheit von **7** dem analogen Silylen **6** viel stärker ähnelt, als das beiden Verbindungen **4** und **3** der Fall war. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, daß sie in **4** stark von der Spannung des kleinen N-Ge-N-Winkels beeinflusst wird.

### 3.4.2. Hydrierungen und isodesmische Reaktionen

Abbildung 10 zeigt die Produkte der Hydrierung des Silylens **3** und des Germylens **4**, **25** bzw. **26**. Die Auswirkungen der Hydrierung auf das N-C-C-N Rückgrat von **3** und **4** sind die gleichen wie im Falle der Hydrierung von **1**. Die C-C-Bindung verkürzt sich nahezu auf die Länge einer gewöhnlichen C-C Doppelbindung, während sich die Längen der N<sub>1/3</sub>-C<sub>5/4</sub>-Bindungen auf Einfachbindungslänge vergrößern. Dies sind die Effekte, die bei Aufhebung der Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen zu erwarten sind.

Allerdings werden die Si-N- bzw. die Ge-N-Bindungen in **25** und **26** kürzer, während sie bei der Hydrierung von **1** zu **9** länger werden. Letzteres läßt sich mit der wegfallenden C-N  $\pi$ -Wechselwirkung erklären, aber weshalb ist dieser Effekt nicht bei der Hydrierung der analogen Silylene und Germylene zu beobachten? Eine mögliche Erklärung sind veränderte elektrostatische Wechselwirkungen. Durch die Hydrierung wird das wenig elektronegative Siliziumatom in **25** bzw. das Germaniumatom in **26** im Unterschied zum Kohlenstoff stark positiviert, was zu einer erhöhten Anziehung zwischen diesen und den benachbarten Stickstoffatomen führt. Eine andere Erklärungsmöglichkeit ergibt sich auch hier aus sterischen Effekten. Da Ladung vom Siliziumatom bzw. Germaniumatom auf die Wasserstoffatome übertragen wird, verkleinert sich der Kovalenzradius dieser Atome und erlaubt ihnen so, näher an die Stickstoffatome heranzurücken und zusätzlich den N-Si-N- bzw. den N-Ge-N-Winkel auf die zu erwartenden  $90^\circ$  zu erweitern. Es ist anzunehmen, daß beide diskutierten Effekte zu der beobachteten Bindungsverkürzung beitragen. Durch diese und die nichtplanare Ringstruktur von **25** und **26** vermindert sich die Ringspannung in diesen Verbindungen gegenüber **3** und **4** trotz der Verkürzung des C-C-Abstandes.

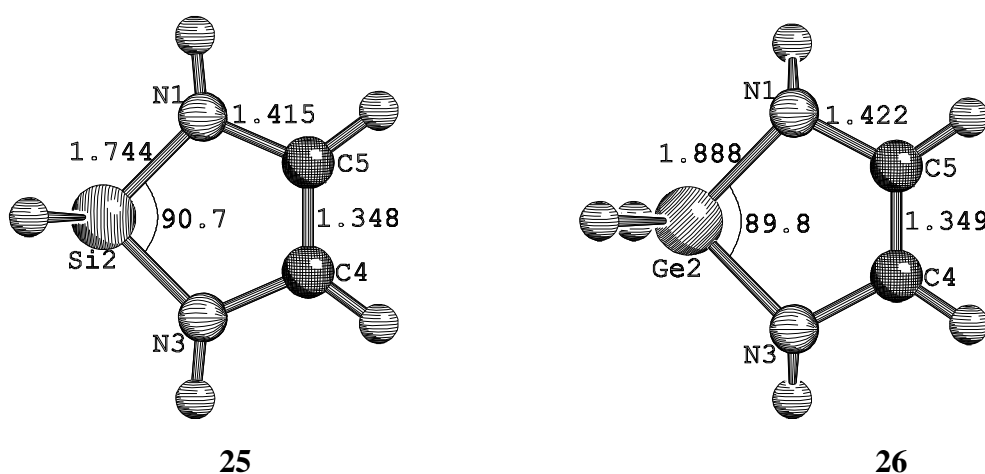


Abb. 10: Optimierte Geometrien der Hydrierungsprodukte des 1,3,2-Diazasilol-2-ylidens **25** und des 1,3,2-Diazagermol-2-ylidens **26** auf MP2/6-31G(d)-Niveau mit Stuttgarter ECP und (31/31/1)-Valenzbasis am Germanium.

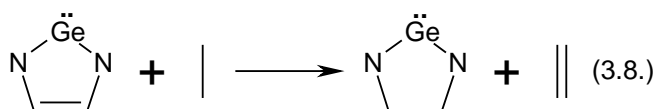
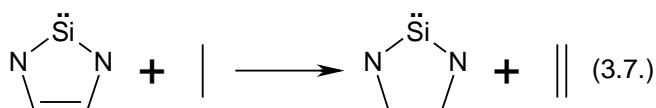
Tabelle 4 zeigt die Energiebilanzen der berechneten Hydrierungen auf MP4/6-311G(d,p)-Niveau. Es ist zunächst überraschend, daß die Hydrierung von **3** kaum exotherm und die Hydrierung von **4** sogar endotherm ist. Die Hydrierung des Carbens **1** ist mit -20.8 kcal/mol auf dem gleichen Recheniveau stark exotherm. Die Erklärung dieses Phänomens folgt aus den

Hydrierungsenergien von  $\text{SiH}_2$  bzw.  $\text{GeH}_2$ . Diese sind nämlich wesentlich weniger exotherm als die Hydrierung des Carbens  $\text{CH}_2$  (-130.4 kcal/mol mit MP4/6-311G(d,p)). Dies ist im Einklang mit der bekannten Zunahme der Stabilität der Oxidationsstufe II in den höheren Perioden der Gruppe 14 und der im Vergleich zur C-H-Bindung geringeren Bindungsstärke von Si-H- und Ge-H-Bindungen. Berücksichtigt man dies durch Subtraktion der Hydrierungsenergie der passenden  $\text{XH}_2$  ( $\text{X}=\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$ ) Verbindung, so erhält man für **3** und **4** Stabilisierungen von 51.4 kcal/mol bzw. 55.7 kcal/mol. Für **1** erhält man auf die gleiche Weise eine Stabilisierung von 109.6 kcal/mol. Offensichtlich sind die gleichen stabilisierenden Mechanismen im Falle der Carbene effektiver, als im Falle der Silylene und Germylene, wobei allerdings auch die vermutlich verminderten Ringspannungen in den Hydrierungsprodukten letzterer zu berücksichtigen sind.

Tab.4: Hydrierungsenergien des Silylens  $\text{SiH}_2$  und des Germylens  $\text{GeH}_2$  (beide im Singulettzustand  $^1\text{A}_1$ ), sowie von **3** und **4** auf MP4/6-311G(d,p)-Niveau mit Stuttgarter ECP und (31/31/1)-Valenzbasis am Germanium.

Reaktion	$\Delta E_{\text{Hyd}}$ (kcal/mol)
$\text{SiH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{SiH}_4$	-61.2
$\text{SiC}_2\text{H}_4\text{N}_2$ ( <b>3</b> ) + $\text{H}_2 \rightarrow \text{SiC}_2\text{H}_6\text{N}_2$ ( <b>25</b> )	-9.8
$\text{GeH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{GeH}_4$	-32.5
$\text{GeC}_2\text{H}_4\text{N}_2$ ( <b>4</b> ) + $\text{H}_2 \rightarrow \text{GeC}_2\text{H}_6\text{N}_2$ ( <b>26</b> )	+23.2

Als Maß für die Delokalisation des 6  $\pi$ -Elektronensystems in **3** und **4** lassen sich wiederum isodesmische Reaktionen verwenden:



Die Energiebilanz der Reaktion (3.7.) ist  $\Delta E = +27.4 \text{ kcal/mol}$  auf MP2/6-31G(d)-Niveau. Dieser Wert ist fast so hoch wie der für die entsprechende Reaktion des Carbens **1** (3.1.) von  $+27.8 \text{ kcal/mol}$  auf dem gleichen Niveau. Da vermutlich Verminderung der Ringspannung von **3** zu **6** dieses Ergebnis nach unten verfälscht, ist die stabilisierende Wirkung des  $\pi$ -Elektronensystems in **3** möglicherweise höher als in **1**. Für die entsprechende Reaktion des Germylens **4** (3.8.) ergibt sich auf MP2/631G(d)-Niveau mit ECP am Germanium sogar eine noch stärker endotherme Bilanz von  $\Delta E = +32.1 \text{ kcal/mol}$ . Obwohl das Silylen **3** und das Germylen **4** insgesamt nicht so viel stabiler als  $\text{SiH}_2$  bzw.  $\text{GeH}_2$  sind (der Unterschied zwischen dem Carben **1** und  $\text{CH}_2$  ist wesentlich größer), profitieren sie dennoch stärker von der stabilisierenden Wirkung der Delokalisation ihres  $\pi$ -Elektronensystems als **1**. Dies muß allerdings nicht heißen, daß sie auch einen stärker aromatischen Charakter haben, wie noch zu zeigen sein wird.

### 3.4.3. Magnetische Eigenschaften

Die Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität  $\Delta\chi$  und die NICS Werte von **3** und **4** sind in Tabelle 5 zu sehen. Ein hoher Wert für  $\Delta\chi$  und ein negativer NICS Wert deuten auf Verbindungen mit aromatischem Charakter hin.

Tab. 5: Die Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität  $\Delta\chi$  auf IGLO-HF/II-Niveau, NICS Werte auf GIAO-HF/TZ-Niveau.

	$\Delta\chi(\text{ppm cgs})$	NICS
$\text{SiC}_2\text{H}_4\text{N}_2$ ( <b>3</b> )	20.79	-10.2
$\text{GeC}_2\text{H}_4\text{N}_2$ ( <b>4</b> )		-10.8

Verglichen mit dem Carben **1** ist  $\Delta\chi$  für das Silylen **3** etwas kleiner, daran gemessen ist das Silylen also weniger aromatisch. Allerdings ist die Vergleichbarkeit von  $\Delta\chi$  für aus unterschiedlichen Atomen zusammengesetzte Ringe umstritten.<sup>57</sup> Auf der anderen Seite ist dieses Resultat im Einklang mit dem NICS Wert, der für **3** weniger negativ als für **1** ist. Der NICS Wert des Germylens **4** ist etwas negativer als der des Silylens **3**. In Übereinstimmung mit den Energiebilanzen der isodesmischen Reaktionen läßt dies auf einen geringfügig stärkeren aromatischen Charakter des Germylens schließen.

### 3.4.4. NBO-Analyse



Tabelle 6 zeigt die wichtigsten Ergebnisse der NBO-Analysen der Silylene **3** und **6** und der Germylene **4** und **7**.

Tab. 6: Daten der NBO-Analyse auf MP2/6-31G(d)-Niveau mit Stuttgarter ECP und (31/31/1)-Valenzbasis am Germanium von 1,3,2-Diazasilol-2-yliden (**3**), von 1,3,2-Diazagermol-2-yliden (**4**), von 1,3,2-Diazasilolin-2-yliden (**6**) und von Diazagermolin-2-yliden (**7**). Population des  $p_{\pi}$ -Orbitals von  $E_2^a$   $p_{\pi}(E_2^a)$ , seine Ladung  $q(E_2^a)$ , die Ladung der Stickstoffatome  $q(N)$  und der prozentuale Anteil der Stickstoffatome an den  $E_2^a$ -N  $\sigma$ -Bindungen  $\%N(E_2^a-N)_{\sigma}$ .

	$p_{\pi}(E_2^a)$	$q(E_2^a)$	$q(N)$	$\%N(E_2^a-N)_{\sigma}$
$SiC_2H_4N_2$ ( <b>3</b> )	0.54	0.87	-1.00	85.0
$GeC_2H_4N_2$ ( <b>4</b> )	0.63	0.78	-0.94	85.1
$SiC_2H_6N_2$ ( <b>6</b> )	0.33	1.05	-1.12	85.0
$GeC_2H_6N_2$ ( <b>7</b> )	0.33	1.02	-1.09	83.9

<sup>a</sup> $E_2$  ist das Siliziumatom in **3** und **6** und das Germaniumatom in **4** und **7**.

Besonders interessant ist auch hier die  $p_{\pi}$ -Population des Silizium- bzw. Germaniumatoms. In den C-C-ungesättigten Verbindungen steigt sie vom Silylen **3** zum Germylen **4** stark an. In **4** wird fast der für das Carben **1** gefundene Wert von 0.68 Elektronen erreicht. In den C-C-gesättigten Verbindungen **6** und **7** ist die Population gleich hoch, sie ist dabei wesentlich niedriger als in den C-C-ungesättigten Verbindungen. Der Unterschied zwischen den Verbindungen mit  $6\pi$ -Elektronensystem und denen ohne ist bei den Silylen und Germylen ausgeprägter als bei den Carbenen.

Die Atomladung des Siliziumatoms in **3** ist höher als die Atomladung des Germaniumatoms in **4**. Die Differenz ist ungefähr gleich der Differenz der  $p_{\pi}$ -Populationen der beiden Atome. Entsprechend sind die benachbarten Stickstoffatome in **3** stärker negativ geladen als in **4**, wobei der Unterschied aber etwas kleiner ist. Dies deutet darauf hin, daß ein Teil der erhöhten Population des Germaniumatoms in **4** durch Delokalisation des  $6\pi$ -Elektronensystems aus der C-C Doppelbindung stammt. Aus der fast identischen Polarität der Si-N- und Ge-N-Bindungen ist zu sehen, daß die Unterschiede in den Atomladungen von **3** und **4** allein durch das  $\pi$ -System bestimmt werden.

In **6** und **7** ist die Ladung des Silizium- bzw. Germaniumatoms höher als in den C-C ungesättigten Verbindungen. Die Ladungsdifferenzen sind nur wenig kleiner als die Verminderung der  $p_{\pi}$ -Populationen der Atome. Dies zeigt wiederum, daß die unterschiedlichen Atomladungen in den diskutierten Verbindungen größtenteils durch die verschiedenen  $\pi$ -Elektronenstrukturen bestimmt werden. Die negative Ladung der Stickstoffatome steigt von **3** zu **6** und **4** zu **7** ebenfalls an, allerdings erneut nicht im gleichen Maße wie die positive Ladung des Silizium- bzw. Germaniumatoms. Sowohl im Silylen **3** als auch im Germylen **4** stammt offenbar ein Teil dieser Ladung aus der Delokalisation der C-CDoppelbindung.

Die geringere positive Ladung der Germaniumatome in den diskutierten Verbindungen läßt sich durch den Anstieg der Elektronegativität vom Silizium zum Germanium erklären. In **4** wird der daraus resultierende erhöhte Elektronenbedarf ausschließlich durch  $\pi$ -Elektronen gedeckt. In **7** ist dagegen die Polarität der Ge-N- $\sigma$ -Bindung kleiner als die der Si-N- $\sigma$ -Bindung in **6**. Hier wirkt sich der Elektronegativitätsunterschied also auch auf die  $\sigma$ -Elektronen aus.

Wie dargestellt, ergibt sich in Übereinstimmung mit den magnetischen Eigenschaften der diskutierten Verbindungen aus der NBO-Analyse, daß von den C-C ungesättigten Diaminverbindungen das Carben **1** das am stärksten delokalisierte  $6\pi$ -Elektronensystem besitzt, gefolgt vom Germylen **4** und dem Silylen **3**. Scheinbar im Widerspruch dazu ist jedoch die Energiebilanz der isodesmischen Reaktion von **4** (3.7.) stärker endotherm als die Energiebilanz der entsprechenden Reaktion des Carbens **1** (3.1.). Warum profitieren das Germylen und auch das Silylen so stark von der C-CDoppelbindung, obwohl ihr aromatischer Charakter offensichtlich nicht so ausgeprägt wie der des Carbens ist? Die NBO-Analyse zeigt, daß ohne diese Doppelbindung die  $p_{\pi}$ -Population des Silizium- bzw. Germaniumatoms wesentlich kleiner wird, als dies bei dem C-C gesättigten Carben **5** der Fall ist. Offensichtlich ist die Stabilisierung dieser Atome durch die freien Elektronenpaare der benachbarten Stickstoffatome nicht so effektiv wie die des Carbenkohlenstoffs. Das ist in Anbetracht der diffuseren  $p$ -Orbitale des Siliziums bzw. Germaniums auch zu erwarten. Erst das  $6\pi$ -Elektronensystem in **3** und **4** schafft den Antrieb zur größeren Population des  $p_{\pi}$ -Orbitals dieser Atome. Obwohl dabei nicht der aromatische Charakter des Carbens **1** erreicht wird, ist der Energiegewinn doch genauso groß oder größer.

### 3.4.5. Zusammenfassung

In Abbildung 11 werden für die wichtigsten untersuchten Verbindungen einige der berechneten Kenngrößen grafisch zusammengefaßt. Alle Werte wurden so skaliert, daß der Wert für das

Imidazol-2-yliden **1** jeweils 1.0 entspricht. Zum quantitativen Vergleich sind die verwendeten Ausgangswerte in Tabelle 7 zu sehen.

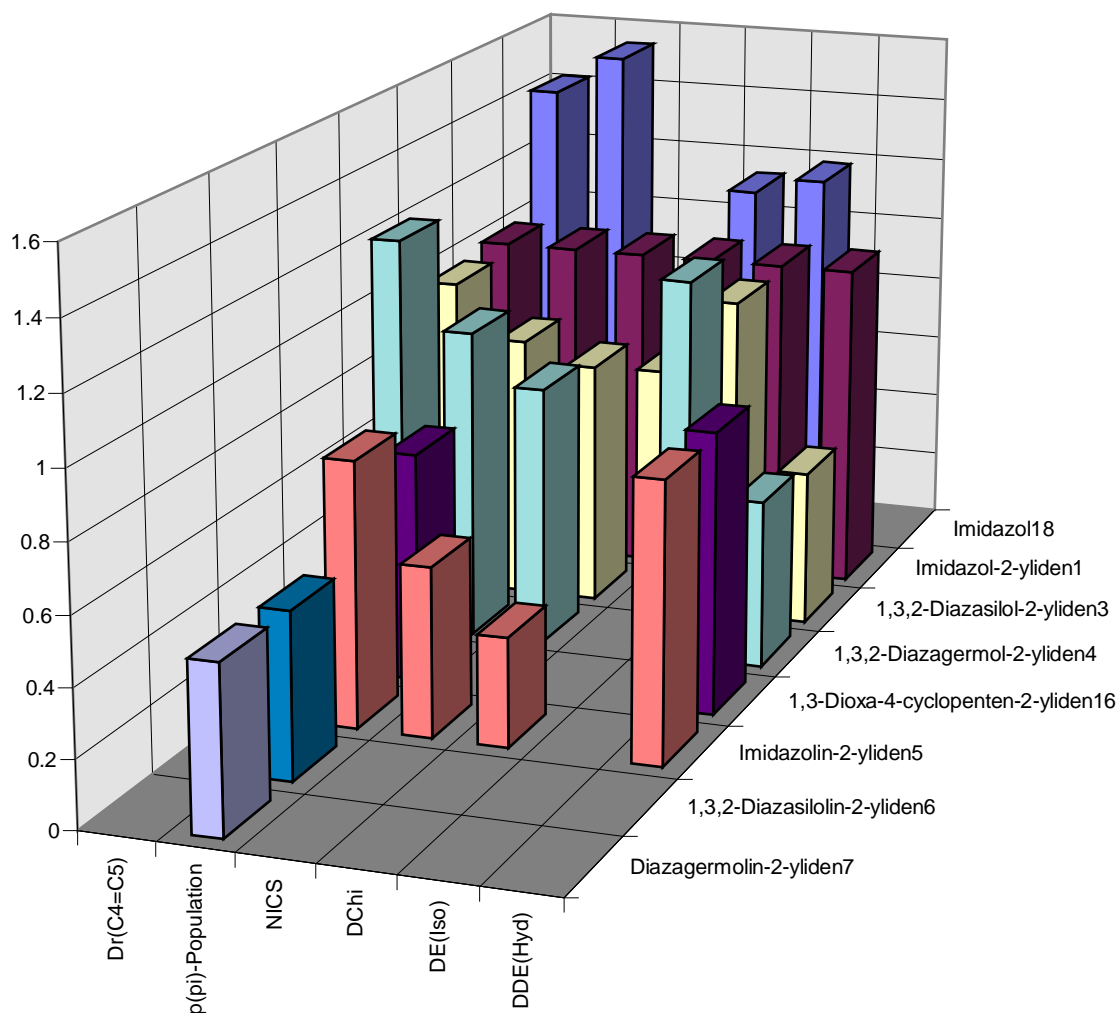


Abb. 11: Grafische Darstellung der Differenz zwischen der C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>-Bindungslänge und dem C-C-Abstand im Ethen (1.330 Å<sup>52</sup>) Dr(C4=C5), der p<sub>π</sub>-Population des Atoms E<sub>2</sub> (E = C, Si, Ge) p(pi)-Population, des NICS Wertes NICS, der Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität DChi, der Energiebilanzen der isodesmischen Reaktionen (3.1.), (3.3.), (3.7.) und (3.8.) DE(Iso) und der Differenz zwischen der Hydrierungsenergie und derjenigen von E<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (E = C, Si, Ge) DDE(Hyd). Alle Werte dividiert durch den Wert für das Imidazol-2-yliden **1**. Rechenniveau: s.o.

Mansieht in der grafischen Darstellung, daß das Imidazol-2-yliden **1** nach seinen magnetischen Eigenschaften und der isodesmischen Reaktion (3.1.) fast genauso starken aromatischen Charakter wie das Imidazol **18** besitzt. Es konnte gezeigt werden, daß die deutlich höhere p<sub>π</sub>-

Population von **18** auf die verschiedenen Elektronenkonfigurationen der beiden Verbindungen zurückzuführen ist. Die stärkere Verlängerung des C-C-Abstandes in **18** wird zum Teil durch die Vergrößerung des N-C-N-Winkels verursacht. Seine aromatischen Eigenschaften zeichnen **1** gegenüber dem C-C-gesättigten Diaminocarben **5** und dem Dioxocarben **16** aus. Diese beiden Verbindungen haben aber ebenfalls deutlich kleinere Hydrierungsenergien als das Carben  $\text{CH}_2$  und besitzen stark von null verschiedene  $\pi$ -Populationen am Carbenkohlenstoff. Das Silylen **3** und das Germylen **4** besitzen wie **1** aromatischen Charakter, der aber weniger ausgeprägt als in **1** ist. Dies wird an der geringeren  $\pi$ -Population sowie ihren magnetischen Eigenschaften deutlich. Ihre relativ stark endothermen isodesmischen Reaktionen erklären sich aus der geringen Stabilisierung, die das gesättigte Diaminosilylen **6** und das gesättigte Diaminogermylen **7** auszeichnet, zu sehen anderen, auch im Vergleich mit **5**, kleinen  $\pi$ -Population. Die auffällig große Verlängerung der C-C-Bindung in **4** ist auf Ringspannung zurückzuführen. Der vergleichsweise kleine Unterschied der Hydrierungsenergien von **3** und **4** zu denjenigen von  $\text{SiH}_2$  und  $\text{GeH}_2$  zeigt, daß die Stabilisierung der Silylene und Germylene durch die benachbarten Stickstoffatome insgesamt nicht so wirksam ist wie die der Carbene.

Tab. 7: Differenz zwischen der Hydrierungsenergie und derjenigen von  $\text{EH}_2$  ( $\text{E} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$ )  $\Delta\Delta E_{\text{Hyd}}$ , Energiebilanzen der isodesmischen Reaktionen (3.1.), (3.3.), (3.7.) und (3.8.)  $\Delta E_{\text{iso}}$ , Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität  $\Delta\chi$ , NICS Wert NICS,  $p_{\pi}(\text{E}_2)$   $\pi$ -Population des Atoms  $\text{E}_2$  ( $\text{E} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$ )  $p_{\pi}(\text{E}_2)$ ,  $\text{C}_4\text{-C}_5$ -Bindungslänge  $r(\text{C}=\text{C})$ , Differenz zwischen der  $\text{C}_4\text{-C}_5$ -Bindungslänge und dem C-C-Abstand im Ethen ( $1.330 \text{ \AA}$ <sup>52</sup>)  $\Delta r(\text{C}=\text{C})$ . Recheniveau s.o.

	$\Delta\Delta E_{\text{Hyd}}$ (kcal/mol)		$\Delta E_{\text{iso}}$ (kcal/mol)		$\Delta\chi$ (ppm cgs)		NICS	$p_{\pi}(\text{E}_2)$		$r(\text{C}=\text{C})$ ( $\text{\AA}$ )		$\Delta r(\text{C}=\text{C})$ ( $\text{\AA}$ )	
<b>18</b>			32,8	31,25			1,03	1,378				0,048	
<b>1</b>	109,6	27,8	27,71		-13,7	0,67				1,364	0,034		
<b>3</b>	51,4	27,4	20,79		-10,2	0,5		4		1,363	0,033		
<b>4</b>	55,7	32,1			-10,8	0,63	1,37			1	0,041		
<b>16</b>	92,0							0,46	1,339	0,009			
<b>5</b>	90,7			9,00	-6,9	0,53							
<b>6</b>								0,33					
<b>7</b>								0,33					

## 4. KOMPLEXE DER CARBENE, SILYLENE UND GERMYLENE VOM ARDUENGO-TYP MIT METALLE DER GRUPPE 11

### 4.1 Einführung

Die relative einfache Synthese und Handhabbarkeit der Carbene vom Arduengo-Typ bereiteten seit 1991 den Boden für die Synthese einer Vielzahl von neuen Komplexverbindungen dieses Liganden.<sup>58</sup> Zu den interessantesten dieser Verbindungen gehören Komplexe mit den Übergangsmetallen der Gruppe 11, Kupfer, Silber und Gold, die von Arduengo<sup>59</sup> und Raubenheimer<sup>60</sup> dargestellt wurden. Vor diesen Arbeiten war noch niemandem die Isolation eines Carbenkomplexes von Kupfer oder Silber gelungen. Trotzdem wurde und wird ihre Existenz als Intermediate in vielen durch Kupfer oder Silber katalysierten Reaktionen weitestgehend akzeptiert.<sup>61</sup> Carbenkomplexe des Golds auf der anderen Seite sind seit langem bekannt und relativ stabil.<sup>62</sup> Es existieren bislang keine Komplexe von Silylenen oder Germylenen mit Metallen der Gruppe 11.

Dieses Kapitel befaßt sich mit Komplexen des Imidazol-2-ylidens **1** und seiner Silylen- und Germylenhomologen **3** und **4** mit den Monochloriden der Gruppe 11 Metalle. Eine schematische Darstellung der untersuchten Komplexe zeigt Abbildung 12. Der entsprechende Carben-Kupfer-Komplex wurde von Raubenheimer dargestellt, seine Struktur wurde allerdings nicht bestimmt.

Zu den untersuchten Eigenschaften der berechneten Verbindungen zählen die Bindungsstärken der Ligand-Metall-Bindungen. Diese werden zeigen, ob die Komplexe des Silylens **3** und des Germylens **4** eine mit den Komplexen des Carbens **1** vergleichbare Stabilität besitzen und sich daher als Syntheseelemente eignen. Des Weiteren wird eine Beschreibung der Komplexe in den Begriffen des Dewar-Chatt-Duncanson-Modells<sup>31,32</sup> angestrebt. Dieses soll Aufschluß darüber geben, ob die Rückdonierung vom Metall zum Liganden in Komplexen von Imidazol-2-yliden-Derivaten tatsächlich, wie experimentelle Untersuchungen nahelegen, vernachlässigbar klein ist.<sup>58d)</sup> Hinsichtlich der Liganden interessiert vor allem die Frage, ob die Delokalisation des  $\pi$ -Elektronensystems durch die Komplexbildung verstärkt wird. So schloß z.B. Arduengo aus NMR Untersuchungen, daß „a higher degree of delocalization“<sup>59</sup> die komplexgebundenen Derivate von **1** auszeichnet. Hinsichtlich der Metalle soll der Einfluß relativistischer Effekte im Falle der Goldkomplexe untersucht werden.

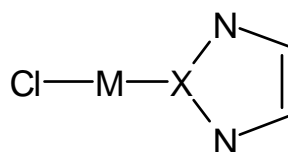


Abb. 12: Schematische Darstellung der in diesem Kapitel untersuchten Verbindungen.  $M = \text{Cu, Ag, Au}$ ;  $X = \text{C, Si, Ge}$ .

## 4.2 Methoden

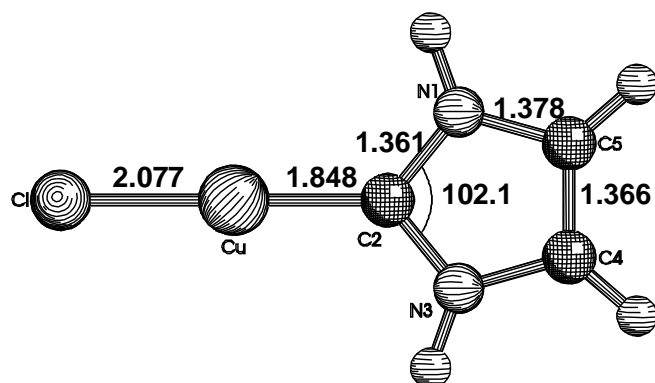
Die Geometrien wurden auf MP2-Niveau optimiert. Dabei wurde für Elemente der ersten drei Perioden der Standardbasissatz 6-31G(d) verwendet. Für Germanium wurde das Stuttgarter quasirelativistische ECP mit (31/31/1)-Valenzbasis<sup>47</sup> verwendet. Die Elemente der Gruppe 11 wurden mit relativistischen *smallcore* ECP's, ebenfalls von der Stuttgarter Gruppe stammend, berechnet. Der Valenzbasissatz hatte für diese Elemente die Form (311111/22111/411).<sup>63</sup> Die Analyse der elektronischen Strukturen wurde mittels der NPA, der CDA und der topologischen Analyse der Elektronendichten nach Bader durchgeführt. Die über die NPA hinausgehenden Teile der NBO konnten aufgrund der bekannten Probleme mit MP2 Wellenfunktionen von Übergangsmetallkomplexen<sup>64</sup> nicht verwendet werden. Die zugrundeliegende Wellenfunktion wurde den Geometrieoptimierungen entnommen. Für zuverlässige Dissoziationsenergien wurden *single point* CCSD(T)-Rechnungen auf die MP2-Geometrien unter Beibehaltung des Basissatzes aufgesetzt.

Zur Abschätzung der Delokalisation des 6  $\pi$ -Elektronensystems der Liganden wurde die NICS Methode auf dem RHF-Niveau eingesetzt. Dabei wurden große, von Huzinaga *welltempered* Basissätzen abgeleitete, Basissätze<sup>65</sup> für alle Atome verwendet.

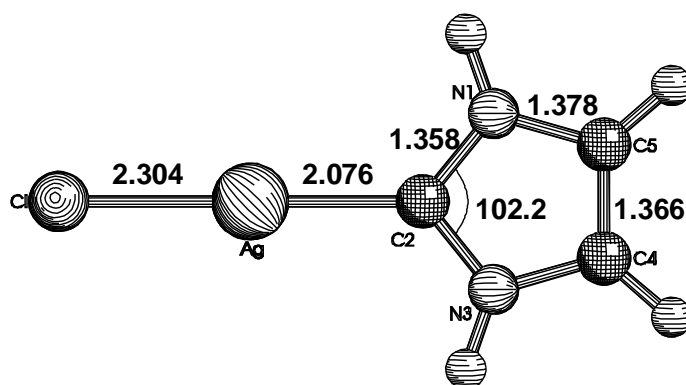
Die genutzten Programmpakete sind Gaussian92,<sup>49</sup> Gaussian94,<sup>50</sup> Turbomole<sup>51</sup> und AcesII.<sup>66</sup>

## 4.3 Die Carbenkomplexe

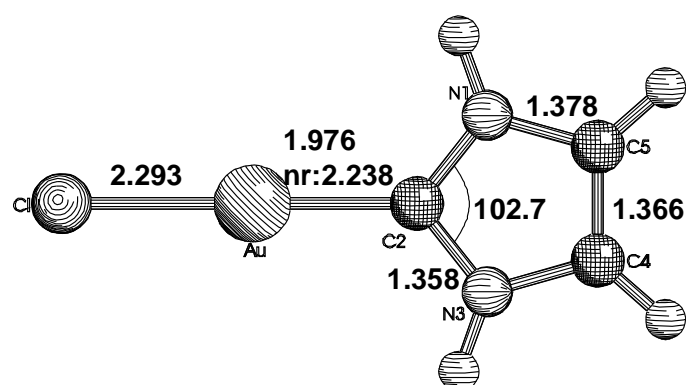
### 4.3.1. Die Geometrien



27



28



29

Abb.13:MP2-GeometrienderCarbenkomplexe,6-31G(d) -BasisanH,C,N, Cl; Stuttgarter relativistisches (nr: nichtrelativistisches) ECP mit (311111/22111/411)-ValenzbasisanCu,Ag,Au.

Abbildung 13 zeigt die aufMP2-Niveau optimiertenGeometriender rCarbenkomplexe. Experimentelle Daten sind nicht verfügbar, für den mit 27 vergleichbaren Komplex des Thiazol-2-

yliden mit Kupfermonochlorid erhält man einen Cu-C-Abstand von 1.868 Å, <sup>60b)</sup> in guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten.

Der Metall-Carbenkohlenstoff-Abstand steigt vom Kupferkomplex **27** zum Silberkomplex **28** an und wird dann im Goldkomplex **29** wieder kleiner. Der Metall-Chlor-Abstand entwickelt sich ebenso. Die Verkleinerung der Bindungsabstände vom Silberkomplex zum Goldkomplex ist ein relativistischer Effekt, wieder Vergleich mit den Ergebnissen einer Rechnung mit einem nichtrelativistischen ECP am Gold mit einer gleichgroßen Valenzbasis zeigt. Wird dieses verwendet, so ist der Au-C-Abstand größer als der Ag-C-Abstand.

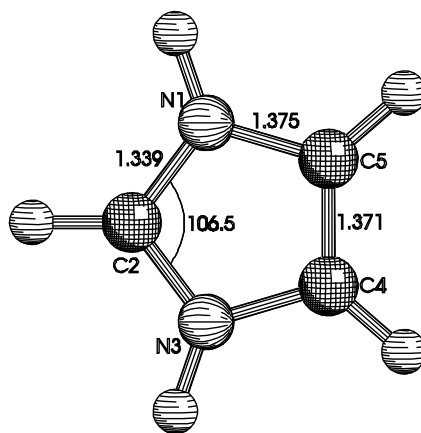
Der Carbenligand besitzt in den drei untersuchten Komplexen praktisch die gleiche Geometrie. Lediglich der im Goldkomplex **29** etwas größere N-C-N-Winkel ist auffällig. Im Vergleich mit dem freien Liganden **1** ist die C<sub>Carben</sub>-N-Bindung in den Komplexen um ca. 0.1 Å verkürzt. Dies ist insbesondere deshalb interessant, weil z.B. im Falle des CF<sub>2</sub> eine Verlängerung der C-F-Bindungen im komplexgebundenen Zustand mit W(CO)<sub>5</sub> auftritt.<sup>67</sup> Diese Verlängerung läßt sich mit der durch die Konkurrenz der  $\pi$ -Rückdonierung vom Metall verminderten  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen C und F erklären.

Die in den hier untersuchten Verbindungen auftretende Bindungsverkürzung legt dagegen eine Verstärkung der  $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen dem Carbenkohlenstoff und den Stickstoffatomen nahe. Die  $\pi$ -Rückdonierung von den Metallen ist im Falle der Komplexe von **1** offensichtlich nicht konkurrenzfähig. Verursacht wird die verstärkte  $\pi$ -Donierung der Stickstoffatome vermutlich durch den bei der Bildung der donierenden Bindung auftretenden Ladungstransfer zum Metallatom. Dieser sollte die Elektronegativität des Carbenkohlenstoffs erhöhen. Es sollte beachtet werden, daß im Gegensatz zu dem Nachbareffekt erhöhter  $\pi$ -Donierung von den Stickstoffatomen eine erhöhte Delokalisation des gesamten 6  $\pi$ -Elektronensystems eher eine Verlängerung der C<sub>Carben</sub>-N-Bindungen erwarten ließe.

Mit der Verkürzung der C<sub>Carben</sub>-N-Bindungen vom freien zum gebundenen Liganden einher geht eine Vergrößerung des N-C-N-Winkels. Dieser Effekt ist zum Teil eine direkte Folge der Bindungsverkürzung, da der Carbenkohlenstoff bei dieser mehr in den Ring hineingerückt wird. Zum Teil läßt sich die Winkelaufweitung jedoch auch als Folge der veränderten Hybridisierung des Carbenkohlenstoffs erklären. Aufgrund seiner donierenden Funktion benötigt sein freies Elektronenpaar einen höheren p-Anteil. Um diesen zu erreichen, muß sich der s-Anteil der Bindungen zu den Stickstoffatomen erhöhen, was zu der beobachteten Erweiterung des N-C-N-Winkels führt. Dies würde bedeuten, daß die stärkere Winkelaufweitung im Goldkomplex **29** ein Zeichen für eine besonders wirksame  $\sigma$ -Donierung ist.



Das N-C-C-N-Rückgrat von **1** verändert sich bei der Komplexbildung so, wie eine verstärkte Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen erwarten ließe, d.h., die C-C-Bindung verlängert sich, während die  $N_{1/3}$ -C<sub>5/4</sub>-Bindungen kürzer werden. Beide Effekte sind jedoch relativ klein.



**30**

Abb. 14: MP2/6-31G(d)-Geometrie der durch Protonierung von **1** gebildeten Verbindung **30**.

Abbildung 14 zeigt die durch die Protonierung des Carbens **1** gebildete Verbindung **30**. Diese Verbindung soll die Effekte verminderter Elektronendichte am Carbenkohlenstoff deutlich machen. Alle im Zusammenhang mit den Komplexen **27** bis **29** auftretenden Veränderungen des Liganden **1** treten auch bei seiner Protonierung auf, allerdings sind insbesondere die C<sub>Carben</sub>-N-Bindungsverkürzung und die Aufweitung des N-C-N-Winkels im Falle von **30** ausgeprägter.

#### 4.3.2. NBO-Analyse und magnetische Eigenschaften

Tabelle 8 zeigt die Ergebnisse der NBO-Analysen der Verbindungen **27** bis **30** auf MP2/6-31G(d)-Niveau mit Stuttgarter ECP's an Cu, Ag und Au. Im Einklang mit den sehr ähnlichen Geometrien des Carbenliganden in den Komplexen **27** bis **30** sind auch seine elektronischen Eigenschaften in diesen Komplexen nicht sehr verschieden. Allerdings unterscheidet sich der Goldkomplex **29** etwas stärker von den anderen beiden. Die positivere Ladung des Carbenkohlenstoffs zeigt, daß der Ladungstransfer zum Gold effektiver ist als zu den beiden anderen Metallen. Dies bestätigt auch die negativere Ladung des MCl<sub>2</sub>-(M=Cu, Ag, Au) Fragmentes im Goldkomplex, sowie die am größeren Wiberg'schen Bindungsindex erkennbare stärkere Kovalenz der Au-C-Bindung. Die Erklärung des größeren N-C-N-Winkels in **29** ist damit tat-

sächlich in der verstärkten Änderung der Hybridisierung des C Carbenkohlenstoffs in diesem Komplexzusuchen.

Tab. 8: Daten der NBO-Analyse auf MP2/6-31G(d)-Niveau mit Stuttgarter ECP und (311111/22111/411)-Valenzbasis an Kupfer, Silber und Gold. Population des  $p_\pi$ -Orbitals des Carbenkohlenstoffs  $p_\pi(C)$ , seine Ladung  $q(C)$ , die Ladung des Metallatoms  $M^a$   $q(M^a)$ , die Ladung des  $M^aCl$ -Fragments  $q(M^aCl)$  und der Wiberg'sche Bindungsindex zwischen  $M^a$  und dem Carbenkohlenstoff  $I(M^a-C)$ .

	$p_\pi(C)$	$q(C)$	$q(M^a)$	$q(M^aCl)$	$I(M^a-C)$
$C_3H_4N_2$ <b>1</b>	0.67	+0.06			
$ClCuC_3H_4N_2$ <b>27</b>	0.84	-0.02	+0.54	-0.16	0.451
$ClAgC_3H_4N_2$ <b>28</b>	0.83	-0.01	+0.54	-0.18	0.405
$ClAuC_3H_4N_2$ <b>29</b>	0.86	+0.04	+0.38	-0.24	0.591
$(^+)HC_3H_4N_2$ <b>30</b>	0.96	+0.23			

<sup>a</sup>M=Cu, Ag, Au.

Alle drei Komplexe gemeinsam ist die starke Erhöhung der  $p_\pi$ -Population des Carbenkohlenstoffs gegenüber dem freien Liganden **1**. Sie ist weitestgehend unabhängig von den Eigenschaften der M-C- (M = Cu, Ag, Au) Bindung, was vermuten läßt, daß sie von den Stickstoffatomen und nicht von der Rückdonierung der Metalle stammt. Dies deutete sich bereits durch die Verkürzung der C<sub>Carben</sub>-N-Bindungen an.

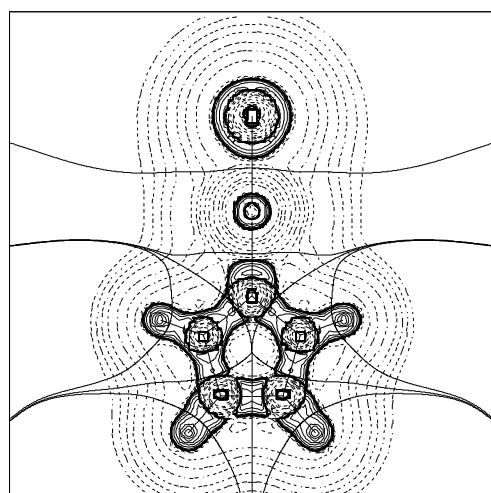
In der protonierten Verbindung **30** ist der Ladungsverlust des Carbenkohlenstoffs noch deutlich größer als in den Komplexen, erkennbar an seiner relativ hohen positiven Atomladung. Dies führt zu einer nochmals stark erhöhten  $p_\pi$ -Population des Carbenkohlenstoffs. Die Vergrößerung dieser Population hängt also von der Möglichkeit ab, Elektronendichte aus dem freien Elektronenpaar auf ein anderes Zentrum zu transferieren. Die Möglichkeit einer Rückdonierung von diesem Zentrum zum Carbenkohlenstoff spielt dagegen keine Rolle, die zusätzliche  $\pi$ -Elektronendichte stammt aus dem  $\pi$ -System des Liganden.

Es bleibt noch die Frage zu klären, ob die erhöhte  $p_\pi$ -Population des Carbenkohlenstoffseinerseits mit einer Verstärkung des aromatischen Charakters des Liganden, oder ob es sich hierbei um einen reinen Nachbareffekt handelt. Die Geometrieänderungen des gebundenen Liganden zeigen in der Verkürzung der C<sub>Carben</sub>-N-Bindungen Anzeichen eines starken Nachbareffektes,

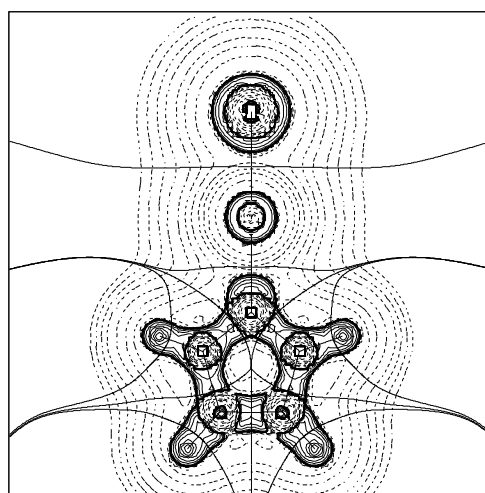
im N-C-C-N-Rückgrat finden sich aber auch schwache Kennzeichen einer erhöhten Aromatischen Eigenschaften des freien und des komplexierten Liganden. Da die Vergleichbarkeit der Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität des freien Liganden und des Komplexes aufgrund des zusätzlichen Metallatoms in letzterem nicht gewährleistet ist, muß sich der Vergleich auf die NICS-Werte beschränken. Auf HF/TZ-Niveau hat **1** einen NICS-Wert von -13.7, im Kupferkomplex **27** von -14.2. Der aromatische Charakter wird also im Komplex tatsächlich stärker. Dieser Effekt ist allerdings recht klein, weshalb die Erhöhung der p- $\pi$ -Population des Carbenkohlenstoffs letztlich überwiegend ein Nachbareffekt ist.

#### 4.3.3. Diatopologische Analyse der Elektronendichte

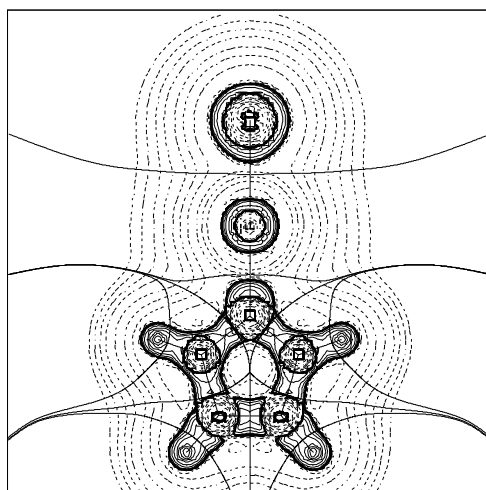
Abbildung 15 zeigt den Laplacian der MP2-Elektronendichte der Komplexe **27** bis **29**. Das freie Elektronenpaar des Carbenkohlenstoffs ist bei allen Komplexen gut zu erkennen. Der verstärkte Ladungstransfer zum Goldatom in **29** ist beim Vergleich mit **27** und **28** nicht zu sehen. In Tabelle 9 sind die Elektronendichte und die Energiedichte am bindungskritischen Punkt zwischen dem Metallatom und dem Carbenkohlenstoff aufgeführt. Beide Werte gelten als Maß für die Kovalenz einer Bindung. Je höher die Elektronendichte und je negativer die Energiedichte am bindungskritischen Punkt, desto kovalenter ist die Bindung.<sup>24,68</sup> Man sieht auch hier den hohen kovalenten Anteil der Au-C-Verbindung.



**27**



**28**



29

Abb. 15: Laplacian und *zero flux* Flächen der MP2-Elektronendichte. 6-31G(d)-Basis an H, C, N, Cl; Stuttgarter relativistisches ECP mit (311111/22111/411)-Valenzbasis an Cu, Ag, Au.

Tab. 9: Die Elektronendichte  $\rho_b$  und die Energiedichte  $H_b$  am bindungskritischen Punkt zwischen M (M = Cu, Ag, Au) und C<sub>Carben</sub> auf MP2/6-31G(d)-Niveau mit Stuttgarter ECP und (311111/22111/411)-Valenzbasis an Kupfer, Silber und Gold.

	$\rho_b(\text{au}^{-3})$	$H_b(\text{au}/\text{\AA}^3)$
ClCuC <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <b>27</b>	0.882	-0.338
ClAgC <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <b>28</b>	0.713	-0.236
ClAuC <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <b>29</b>	1.000	-0.497

#### 4.3.4. Die CDA

Die Geometrien der Carbenkomplexe und ihre NBO-Analyse zeigen, daß das Arduengo-Carben **1** ein Donorligand ist, der kaum Akzeptoreigenschaften besitzt, da die hierfür geeigneten  $\pi$ -Orbitale des Carbenkohlenstoffs aus dem  $\pi$ -System der übrigen Ligandenatome besetzt werden. Im Dewar-Chatt-Duncanson-Modell werden die Komplexe also durch die  $\sigma$ -Donierung vom Liganden zum Metall dominiert, die  $\pi$ -Rückdonierung dagegen ist vernachlässigbar. Mittels der CDA läßt sich prüfen, ob dieses Bild der Wirklichkeit entspricht. Tabelle 10 zeigt die Ergebnisse der CDA der Verbindungen **27** bis **29** auf MP2/6-31G(d)-Niveau mit Stuttgarter ECP's an Cu, Ag und Au. Die gewählten Fragmente sind MCl (M = Cu, Ag, Au) als Akzeptor und C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub> als Donor. Da die Absolutwerte beim Vergleich zwischen Bindungen

zwischen verschiedenen Atomen nicht aussagekräftig sind, werden Rückdonierung und Abstoßung auch auf die Donierung bezogen angegeben.

Tab. 10: Daten der CDA auf MP2/6-31G(d)-Niveau mit Stuttgarter ECP und (311111/22111/411)-Valenzbasis an Kupfer, Silber und Gold. Das Donorfragment ist  $C_3H_4N_2$ , das Akzeptorfragment  $B$  ist  $MCl$  ( $M = Cu, Ag, Au$ ). Donierung  $B \leftarrow A$ , Rückdonierung  $B \rightarrow A$ , Abstoßung  $B \leftrightarrow A$ , das Verhältnis von Rückdonierung zu Donierung  $b/d$  und der Betrag des Verhältnisses von Abstoßung zu Donierung  $|r/d|$ .

	Donierung $d$	Rückdonierung $b$	Abstoßung $r$	$b/d$	$ r/d $
<b>ClCuC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub> 27</b>	0.538	0.081	-0.128	0.15	0.24
<b>ClAgC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub> 28</b>	0.446	0.046	-0.131	0.10	0.29
<b>ClAuC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub> 29</b>	0.396	0.091	-0.273	0.23	0.69

Es zeigt sich, daß die untersuchten Komplexe in der Tat von der Ligand  $\rightarrow$  Metall Donierung dominiert werden. Die  $\pi$ -Rückdonierung ist vernachlässigbar klein, besonders wenn berücksichtigt wird, daß, wie eine genaue Analyse der beteiligten Orbitale zeigt, die in Tabelle 10 angegebene Rückdonierung einen  $\sigma$ -Anteil von etwa 50% hat. Der Goldkomplex **29** zeichnet sich durch eine besonders hohe Abstoßung aus. Die Ursache hierfür ist der in der NPA und der Basis der Analyse gefundene hohe kovalente Anteil der Au-C<sub>Carben</sub>-Bindung, der mit einer starken Wechselwirkung besetzter Orbitale einhergeht.

Die geringe  $\pi$ -Akzeptorstärke von **1** dient oft als Argument dafür, es als Ylid und nicht als Carben zu betrachten. Allerdings muß berücksichtigt werden, daß seine  $\pi$ -Population im komplex gebundenen Zustand höher ist als im freien Liganden. Mit anderen Worten führt die Bildung eines Komplexes erst dazu, daß der ylidische Charakter von **1** zunimmt. Aus den daraus resultierenden Eigenschaften des komplex gebundenen Liganden die beste geeignete Beschreibung des freien Liganden abzuleiten, ist im Grunde nicht möglich.

#### 4.3.5. Die M-C-Dissoziationsenergien

Die Energiebilanz der Dissoziation der Komplexe **27** bis **29** in die ungeladenen Fragmente  $MCl$  ( $M = Cu, Ag, Au$ ) und  $C_3H_4N_2$  auf MP2- und CCSD(T)-Niveau sind in Tabelle 11 zusammengefaßt. Die Ergebnisse der MP2-Rechnungen sind etwas zu hoch gegenüber den zuverlässigeren CCSD(T)-Rechnungen, geben aber die Trends korrekt wieder.

Tab. 11: Energiebilanz der Dissoziation in  $MCl$  ( $M = Cu, Ag, Au$ ) und  $C_3H_4N_2$  auf MP2-Niveau  $E_{diss,MP2}$  und CCSD(T)-Niveau  $E_{diss,CCSD(T)}$ , Kupfer, Silber und Gold mit Stuttgart-er ECP und (311111/22111/411)-Valenzbasis, alle übrigen Atome mit 6-31G(d)-Basis.

	$E_{diss,MP2}(\text{kcal/mol})$	$E_{diss,CCSD(T)}(\text{kcal/mol})$
$ClCuC_3H_4N_2$ <b>27</b>	76.3	67.4
$ClAgC_3H_4N_2$ <b>28</b>	61.2	56.5
$ClAuC_3H_4N_2$ <b>29</b>	88.6	82.8
$ClAuC_3H_4N_2$ <b>29</b> (nr <sup>a</sup> )	49.5	

<sup>a</sup>nr bezeichnet eine Rechnung mit nichtrelativistischem ECP an Gold.

Die stärksten der untersuchten Komplexbindungen weist der Goldkomplex **29** auf, es folgen der Kupferkomplex **27** und der Silberkomplex **28**. Wie erwähnt, sind Carbenkomplexe lange nur von Gold bekannt gewesen. Die besondere Stabilität des Goldkomplexes, die sich bereits in dem hohen  $C_{Carben} \rightarrow AuCl$  Ladungstransfer und der relativ kovalenten Au-C-Bindung angedeutet hatte, ist ein relativistischer Effekt. Dies zeigt sich auch an der mit einem nichtrelativistischen ECP auf dem MP2-Niveau berechneten Au-C-Dissoziationsenergie von 49.5 kcal/mol. Das sind fast 40 kcal/mol weniger als der auf dem gleichen Niveau mit einem relativistischen ECP berechnete Wert und immer noch über 10 kcal/mol weniger als die Dissoziationsenergie der Ag-C-Bindung.

#### 4.3.6. Zusammenfassung

Die Komplexe des Arduengo-Carbens **1** mit Elementen der Gruppe 11 sind mit Dissoziationsenergiender M-C-Komplexbindung von 56.5 kcal/mol für den Silberkomplex bis 82.8 kcal/mol für den Goldkomplex auf CCSD(T)-Niveau äußerst stabil. Es ist daher nicht überraschend, daß die Verwendung von **1** als Ligand erstmals die Isolierung von Carbenkomplexen von Kupfer und Silber ermöglichte.<sup>59,60</sup> Die besonders hohe Dissoziationsenergie der Au-C-Bindung ist im Einklang mit der bekannten Stabilität anderer Gold-Carben-Komplexe.<sup>62</sup> Der Vergleich von relativistischen mit nichtrelativistischen Ergebnissen in Abbildung 16 zeigt die Ursache dieser Auffälligkeit. Man sieht, daß die besonderen Eigenschaften der Au-C-Bindung durch relativistische Effekte bedingt sind.

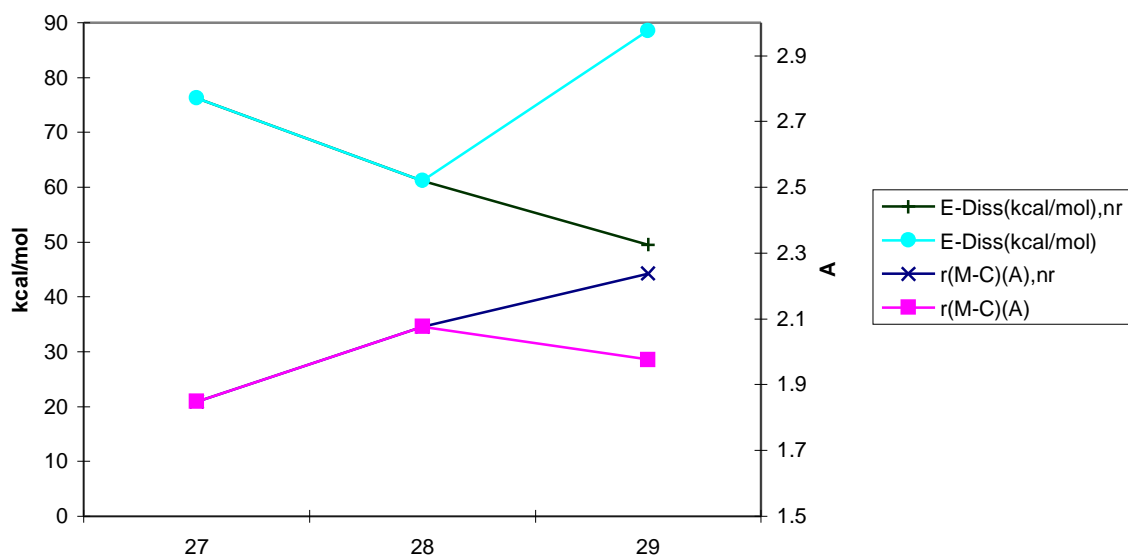


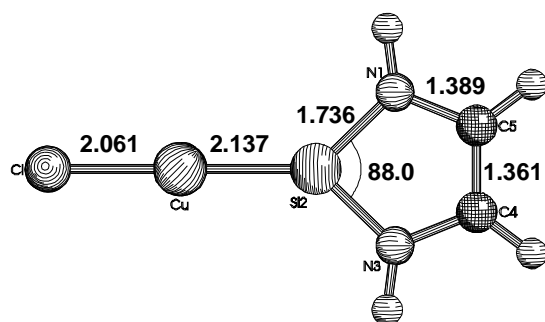
Abb. 16: M-C<sub>Carben</sub> (M = Cu, Ag, Au) Dissoziationsenergie E-Diss und M-C<sub>Carben</sub>-Abstand auf MP2/6-31G(d)-Niveau mit Stuttgarter EC P und (311111/22111/411)-Valenzbasis an M, im Fall des Goldkomplexes **29** auch nichtrelativistisch(nr).

Die M-C<sub>Carben</sub>-Bindung der untersuchten Komplexe ist gekennzeichnet durch die  $M \leftarrow C$   $\sigma$ -Donierung bei vernachlässigbarer  $M \rightarrow C$   $\pi$ -Rückdonierung. Ursache der kleinen Rückdonierung ist die große Population des formal leeren  $p$   $\pi$ -Orbitals des Carbenkohlenstoffs, die auch höher als im freien Liganden **1** ist. Diese Erhöhung ist vor allem ein Nebeneffekt der Stickstoffatome. Die Delokalisation des 6  $\pi$ -Elektronensystems und deren aromatischer Charakter werden daher nur geringfügig verstärkt, wie an den Geometrieänderungen und den NICS Werten zu sehen ist.

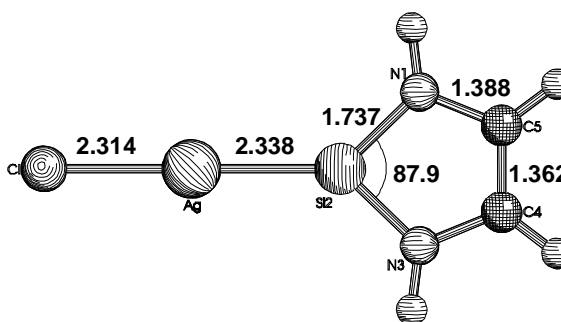
## 4.4 Die Silylen- und Germylenkomplexe

### 4.4.1. Die Geometrien

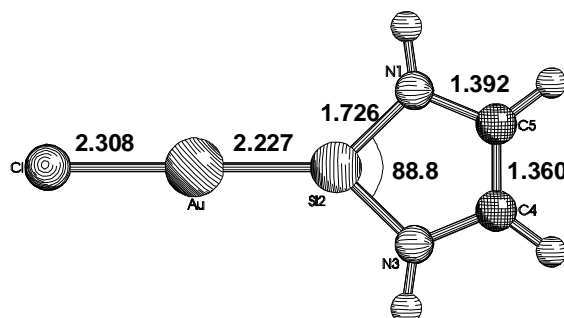
Abbildung 17 zeigt die MP2 optimierten Geometrien der untersuchten Silylen- und Germylenkomplexe. Experimentelle Daten sind nicht verfügbar. Erwartungsgemäß sind die M-X- (M = Cu, Ag, Au; X = Si, Ge) Bindungslängen bei gleichem M in den Germylenkomplexen größer als in den Silylenkomplexen. Bei gleichem X findet man dieselbe Entwicklung, wie sie schon von den Carbenkomplexen bekannt ist: Die Cu-X-Bindung ist die kürzeste, aber die Au-X-Bindung ist länger als die Ag-X-Bindung. Die relativistischen Eigenschaften des Goldes sind also auch hier zu sehen.



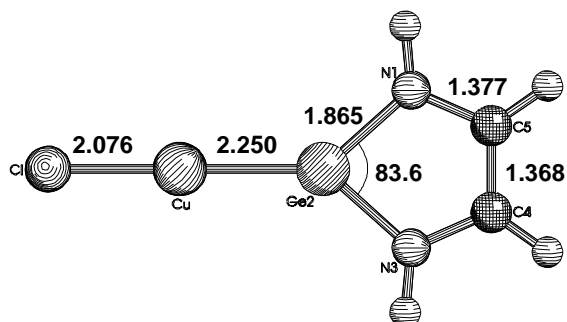
31



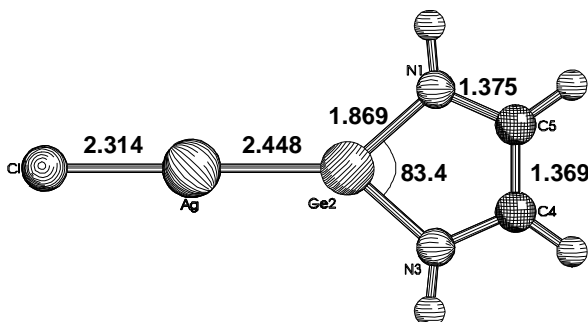
32



33

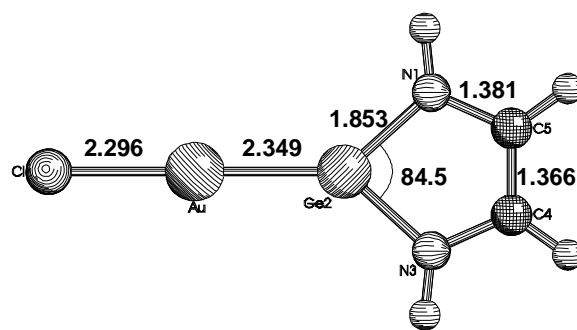


34



35





**36**

Abb. 17: MP2-Geometrien der Silylen- und Germylenkomplexe, 6-31G(d)-Basis an H, C, N, Si, Cl; Stuttgarter relativistisches ECP mit (31/31/1)-Valenzbasis an Ge, mit (311111/22111/411)-Valenzbasis an Cu, Ag, Au.

Im Vergleich zu den freien Liganden **3** bzw. **4** findet man, wie schon bei den Carbenkomplexen, eine Verkürzung der X-N- (X = Si, Ge) Abstände und eine Aufweitung des N-X-N-Winkels. Beide Effekte sind in den Silylen- und Germylenkomplexen ausgeprägter als in den Carbenkomplexen, ebenso wie ihre Verstärkung in den beiden Goldkomplexen **33** und **36**. Wie noch zu zeigen ist, ist hier aber nicht ein Anstieg der  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen N und Si bzw. Ge die Ursache der kürzeren X-N-Bindungen, sondern vielmehr eine verstärkte Coulomb-Anziehung zwischen diesen Atomen, sowie eine Verkleinerung des Kovalenzradius von X. Der größere N-X-N-Winkel ist eine direkte Folge der X-N-Bindungsverkürzung. Das N-C-C-N-Rückgrat der Silylen- und Germylenkomplexe verhält sich bei der Komplexbildung anders als das der Carbenkomplexe. Eine Verkleinerung des C-C-Abstandes und eine Vergrößerung der N<sub>1/3</sub>-C<sub>5/4</sub>-Abstände deuten auf eine Lokalisierung des 6  $\pi$ -Elektronensystems hin. Insgesamt ist die Auswirkung der M-X-Bindungsbildung auf den N-C-C-N-Teil jedoch auch im Falle von **3** und **4** klein.

#### 4.4.2. NBO-Analyse und magnetische Eigenschaften

Tabelle 12 zeigt die Ergebnisse der NBO-Analyse der Silylen- und Germylenkomplexe **31** bis **36** von Metallen der Gruppe 11 auf MP2-Niveau. Wie auch bei den Carbenkomplexen besitzen die Kupfer- und Silberkomplexe des Silylens **3** und des Germylens **4** sehr ähnliche NBO-Daten. Die beiden Goldkomplexe **33** und **36** unterscheiden sich durch eine verstärkte Ligand  $\rightarrow$  Metall Donierung von ihnen. Diese zeigt sich in einer größeren negativen Ladung des MCl- (M = Cu, Ag, Au) Fragmentes und der größeren positiven Ladung des Silizium- bzw. Germaniumatoms. Außerdem sind die Au-X- (X = Si, Ge) Bindungen kovalenter. Die in einander entsprechenden

Silylen- und Germylenkomplexe unterscheiden sich nur wenig voneinander. Die etwas geringere Elektronegativität des Siliziums führt zu einer im Vergleich mit der M-Ge-Bindung etwas stärkeren Polarität der M-Si-Bindung.

Tab. 12: Daten der NBO-Analyse auf MP2/6-31G(d)-Niveau mit Stuttgarter ECP mit (311111/22111/411)-Valenzbasis an Kupfer, Silber und Gold und mit (31/31/1)-Valenzbasis an Germanium. Population des  $p_\pi$ -Orbitals des Atoms  $X^a$ , seine Ladung  $q(X^a)$ , die Ladung des Metallatoms  $M^b$  ( $q(M^b)$ ), die Ladung des  $M^b$ -Cl-Fragments  $q(M^bCl)$  und der Wiberg'sche Bindungsindex zwischen  $M^b$  und dem Atom  $X^a$  ( $I(M^b-X^a)$ ).

	$p_\pi(X^a)$	$q(X^a)$	$q(M^b)$	$q(M^bCl)$	$I(M^b-X^a)$
$SiC_2H_4N_2$ <b>3</b>	0.54	0.87			
$ClCuSiC_2H_4N_2$ <b>31</b>	0.59	1.00	0.48	-0.23	0.612
$ClAgSiC_2H_4N_2$ <b>32</b>	0.60	0.98	0.50	-0.22	0.513
$ClAuSiC_2H_4N_2$ <b>33</b>	0.59	1.11	0.32	-0.33	0.762
$GeC_2H_4N_2$ <b>4</b>	0.63	0.78			
$ClCuGeC_2H_4N_2$ <b>34</b>	0.65	0.88	0.49	-0.21	0.489
$ClAgGeC_2H_4N_2$ <b>35</b>	0.67	0.84	0.53	-0.19	0.410
$ClAuGeC_2H_4N_2$ <b>36</b>	0.64	0.98	0.32	-0.30	0.620

<sup>a</sup>X=Si, Ge; <sup>b</sup>M=Cu, Ag, Au.

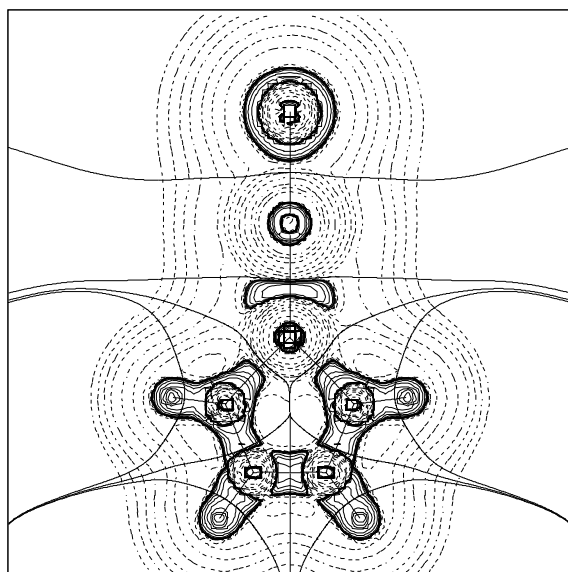
Durch die im Vergleich zum Kohlenstoff kleine Elektronegativität des Siliziums bzw. Germaniums lassen sich die wichtigsten Unterschiede der Silylen- und Germylenkomplexe zu den entsprechenden Carbenkomplexen erklären. Die zum MCl-Fragment übertragene Ladung ist bei den Silylen- und Germylenkomplexen größer. Während jedoch in dem Falle der Carbenkomplexe ein Ladungsausgleich durch Verstärkung der  $\pi$ -Donierung von den Stickstoffatomen zum Carbenkohlenstoff festzustellen ist, ist etwas Vergleichbares bei den Silylen- und Germylenkomplexen nicht zu beobachten. Die  $p_\pi$ -Population des Silizium- bzw. Germaniumatoms verändert sich nur geringfügig vom freien zum komplexgebundenen Liganden, dafür steigt im Unterschied zum Carbenkohlenstoff die positive Ladung dieser Atome bei der Komplexbildung deutlich an. Damit ist klar, daß die bei der Komplexbildung auftretende Verkürzung der X-N-Bindungen nicht wie bei den Carbenen auf eine verstärkte  $\pi$ -Wechselwirkung zurückzuführen ist. Sie beruht vielmehr auf der durch die Positivierung des Silizium- bzw. Germaniumatoms

verursachten Verkleinerung ihres Kovalenzradius und der Erhöhung der Coulomb-Anziehung zu den Stickstoffatomen.

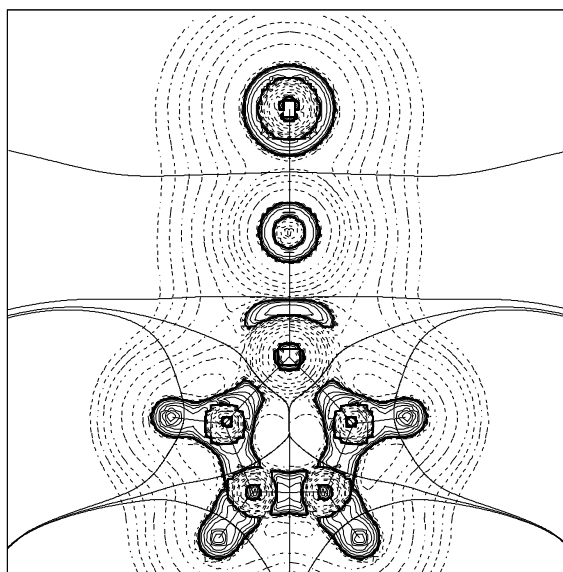
Ähnlich wie beim Carben **1** kommt es auch beim Silylen **3** und beim Germylen **4** zu einer geringfügigen Verstärkung des aromatischen Charakters bei der Komplexbildung. Der NICS Wert von **3** sinkt im Kupferkomplex von -10.2 auf -10.4, der NICS Wert von **4** von -10.8 auf -11.3. Dies überrascht angesichts der eher auf eine Lokalisierung hindeutenden Geometrieänderungen. Offensichtlich spielt hier vor allem die Verkleinerung der Ringstruktur eine Rolle.

#### 4.4.3. Diatopologische Analyse der Elektronendichte

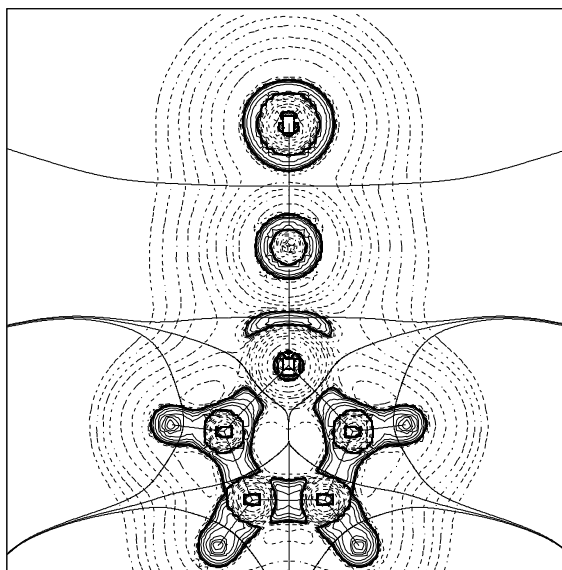
Abbildung 18 zeigt den Laplacian der MP2-Elektronendichte der Silylenkomplexe **31** bis **33**. Das donierende freie Elektronenpaar des Siliziumatoms ist jeweils gut zu erkennen, Unterschiede zwischen den verschiedenen Komplexen jedoch nicht. Auffällig ist das Aussehen der Si-N-Bindungen. Sie erinnern eher an N → Si Donorbindungen als an echte kovalente Bindungen. Dies ist aber hauptsächlich auf die Ausdehnung der Si Valenzschale zurückzuführen. Im Zusammenspiel mit der Polarität der Si-N-Bindungen führt dies dazu, daß eigentlich diesen zuzuordnende Elektronenkonzentrationen als Teil eines freien Elektronenpaares des Stickstoffs erscheinen. Tabelle 13 zeigt Elektronendichte und Energiedichte am bindungskritischen Punkt zwischen M (M = Cu, Ag, Au) und Si. Der besonders hohe kovalente Anteil der Au-Si-Bindung ist auch hier gut zu erkennen.



**31**



**32**



33

Abb. 18: Laplacian und *zero flux* Flächen der MP2-Elektronendichte. 6-31G(d)-Basis an H, C, N, Si, Cl; Stuttgarter relativistisches ECP mit (311111/22111/411)-Valenzbasis an Cu, Ag, Au.

Tab. 13: Die Elektronendichte  $\rho_b$  und die Energiedichte  $H_b$  am bindungskritischen Punkt zwischen M (M = Cu, Ag, Au) und Si auf MP2/6-31G(d)-Niveau mit Stuttgarter ECP und (311111/22111/411)-Valenzbasis an Kupfer, Silber und Gold.

	$\rho_b(\text{au}^{-3})$	$H_b(\text{au}/\text{\AA}^3)$
ClCuSiC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <b>31</b>	0.627	-0.282
ClAgSiC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <b>32</b>	0.552	-0.236
ClAuSiC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <b>33</b>	0.732	-0.500

#### 4.4.4. Die CDA

Tabelle 14 zeigt die Ergebnisse der CDA der Verbindungen **31** bis **36** auf MP2-Niveau. Die gewählten Fragmente sind MCl (M = Cu, Ag, Au) als Akzeptor und XC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (X = Si, Ge) als Donor. Da die Absolutwerte beim Vergleich zwischen Bindungen zwischen verschiedenen Atomennicht aussagekräftig sind, werden Rückdonierung und Abstoßung auch auf die Donierung bezogen angegeben.

Wie die Carbenkomplexe werden auch die Silylen- und Germylenkomplexe durch die Ligand → Metall Donierung dominiert, während die  $\pi$ -Rückdonierung, die etwa 50% der gesamt-

ten Rückdonierung ausmacht, nur eine untergeordnete Rolle spielt. Sie ist jedoch stärker als in den Carbenkomplexen. Dies ist zu einem auf die, durch den großen Elektronegativitätsunterschied verursachte, verminderte Konkurrenzfähigkeit der  $\pi$ -Wechselwirkungen mit den Stickstoffatomen zurückzuführen. Zum anderen überlappen offenbar auch die diffuseren p-Orbitale des Siliziums bzw. Germaniums besser mit den d-Orbitalen der Metallatome. Besonders effektiv ist diese Überlappung zwischen Silizium und Gold, wie der auffallend hohe Rückdonierungsanteil im Komplex **33** zeigt.

Tab. 14: Daten der CDA auf MP2/6-31G(d)-Niveau mit Stuttgarter ECP und (311111/22111/411)-Valenzbasis an Kupfer, Silber und Gold und (31/31/1)-Valenzbasis an Germanium. Das Donorfragment A ist  $\text{XC}_2\text{H}_4\text{N}_2$  (X=Si, Ge), das Akzeptorfragment B ist MCl (M = Cu, Ag, Au). Donierung  $\text{B} \leftarrow \text{A}$  d, Rückdonierung  $\text{B} \rightarrow \text{A}$  b, Abstoßung  $\text{B} \leftrightarrow \text{A}$  r, das Verhältnis von Rückdonierung zu Donierung b/d und der Betrag des Verhältnisses von Abstoßung zu Donierung  $|r/d|$ .

	Donierung d	Rückdonierung b	Abstoßung r	b/d	r/d
<b>ClCuSiC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub> 31</b>	0.740	0.156	-0.114	0.21	0.16
<b>ClAgSiC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub> 32</b>	0.714	0.162	-0.053	0.23	0.09
<b>ClAuSiC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub> 33</b>	0.622	0.286	-0.066	0.46	0.11
<b>ClCuGeC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub> 34</b>	0.693	0.106	-0.100	0.15	0.14
<b>ClAgGeC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub> 35</b>	0.490	0.094	-0.059	0.19	0.12
<b>ClAuGeC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub> 36</b>	0.527	0.168	-0.126	0.32	0.24

#### 4.4.5. Die M-X-Dissoziationsenergien

Die Energiebilanz der Dissoziation der Komplexe **31** bis **36** in die ungeladenen Fragmente MCl (M=Cu, Ag, Au) und  $\text{XC}_2\text{H}_4\text{N}_2$  (X=Si, Ge) auf MP2 und CCSD(T)-Niveau sind in Tabelle 15 zusammengefasst. Die Ergebnisse der MP2-Rechnungen sind etwas zu hoch gegenüber den zuverlässigeren CCSD(T)-Rechnungen, geben aber die Trends korrekt wieder.

Die Dissoziationsenergien der Germeylenkomplexe sind kleiner als die der Silylenkomplexe, die wiederum kleiner als die der Carbenkomplexe sind. Wie bei den Carbenkomplexen ist der Goldkomplex jeweils am stabilsten, gefolgt von den Kupfer- und Silberkomplexen. Der Germeylenkomplex mit AuCl **36** ist mit einer Dissoziationsenergie von 49.4 kcal/mol nicht viel

weniger stabil als der AgCl-Komplex des Arduengo-Carbens **27** mit einer Dissoziationsenergie von 56.5 kcal/mol. Damit könnten auch Germylen- und Silylenkomplexe mit Gruppe 11 Elementen, zumindest aber mit Gold, der Synthese zugänglich sein.

Tab. 15: Energiebilanz der Dissoziation in MCl (M = Cu, Ag, Au) und  $\text{XC}_2\text{H}_4\text{N}_2$  (X = Si, Ge) auf MP2-Niveau  $E_{\text{diss,MP2}}$  und CCSD(T)-Niveau  $E_{\text{diss,CCSD(T)}}$ , Kupfer, Silber und Gold mit Stuttgart-er ECP und (311111/22111/411)-Valenzbasis, Germanium mit Stuttgart-er ECP und (31/31/1)-Valenzbasis, alle übrigen Atome mit 6-31G(d)-Basis.

	$E_{\text{diss,MP2}}(\text{kcal/mol})$	$E_{\text{diss,CCSD(T)}}(\text{kcal/mol})$
ClCuSiC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <b>31</b>	52.7	45.1
ClAgSiC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <b>32</b>	41.5	37.4
ClAuSiC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <b>33</b>	68.5	64.1
ClCuGeC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <b>34</b>	39.5	35.1
ClAgGeC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <b>35</b>	33.0	29.9
ClAuGeC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> <b>36</b>	53.5	49.4

#### 4.4.6. Zusammenfassung

Die Silylen- und Germylenkomplexe werden wie die Carbenkomplexe von der Ligand → Metall Donierung bestimmt.  $\pi$ -Rückdonierung spielt nur eine untergeordnete Rolle. Hierfür ist allerdings nicht wie bei den Carbenkomplexen die konkurrierende  $\pi$ -Wechselwirkung mit den Stickstoffatomen verantwortlich, sondern die aufgrund ihrer geringeren Elektronegativität größere Neigung des Siliziums bzw. Germaniums, eine hohe positive Ladung zu tragen. Wie das Carben **1**, so haben auch das Silylen **3** und das Germylen **4** im komplexgebundenen Zustand eine in einen geringfügig stärkeren aromatischen Charakter als ungebunden.

Abbildung 16 zeigt die Dissoziationsenergien der berechneten Komplexe auf CCSD(T)-Niveau. Sie reichen von 29.5 kcal/mol für den Ag-Ge-Komplex **35** bis zu 82.8 kcal/mol für den Au-C-Komplex **29**. Da die Synthese von Silberkomplexen des Arduengo-Carbens **1** mit einer Bindungsenergie um 50 kcal/mol möglich ist, erscheint auch die Synthese von Komplexen des Silylens **3** und des Germylens **4** mit Gruppe 11 Metallen, insbesondere Gold, erfolgversprechend.

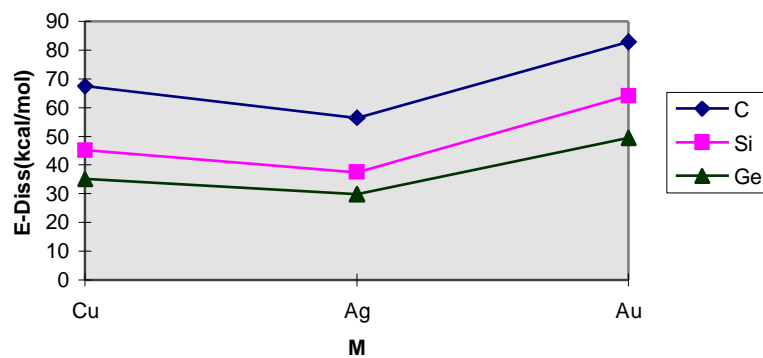
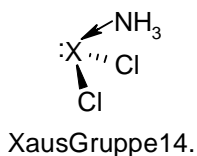


Abb. 19: M-X (M=Cu, Ag, Au; X=C, Si, Ge) Dissoziationsenergie E-Diss auf CCSD(T)/6-31G(d)-Niveau, Stuttgarter ECP mit (3 11111/22111/411)-ValenzbasisanM, mit(31/31/1)-ValenzbasisanGe.

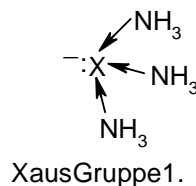
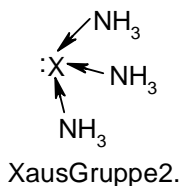
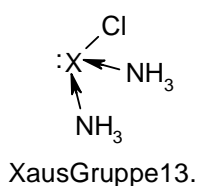
## 5. DONORSTABILISIERTE ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXE VON ELEMENTEN DER ERSTEN VIER HAUPTGRUPPEN

### 5.1 Einführung

Die in Kapitel 4 besprochenen Komplexe zeichnen sich unter anderem dadurch aus, daß das donierende Gruppe-14-Element X ( $X = C, Si, Ge$ ) durch  $\pi$ -Wechselwirkungen mit benachbarten Stickstoffatomen zusätzliche Elektronendichte erhält. Dieser Effekt trägt sicherlich zu den guten Donoreigenschaften der besprochenen Liganden bei. Es stellt sich nun die Frage, ob sich diese  $\pi$ -Wechselwirkungen durch  $\sigma$ -Wechselwirkungen substituieren lassen. Anstatt also das formale leere  $\pi$ -Orbital von X durch benachbarte  $\pi$ -Donoren zu stabilisieren, wird ein  $\sigma$ -Donor an X gebunden, der mit einem  $\sigma$ -Elektronenpaar dieselbe Funktion übernimmt. Verwendet man z.B.  $XCl_2$  mit Ammoniak als Donor, so erhält man folgende Liganden:



Komplexe von verwandten Liganden auf Siliziumbasis sind bekannt. Bereits 1977 synthetisierten und charakterisierten Schmid et. al. den Komplex  $(CO)_4Fe-SiMe_2(HNEt_2)$ .<sup>69</sup> Ab 1987 untersuchten Zybill et. al. Komplexe von Silylenen ( $SiMe_2, SiCl_2, \dots$ ) mit der Sauerstoffbase HMPA als Donor.<sup>70</sup> In der gleichen Arbeitsgruppe wurde 1991 auch der, durch eine Stickstoffbase am Silylen stabilisierte, Komplex  $(CO)_5Cr-Si(O-Me_2NCH_2C_6H_4)_2$  dargestellt.<sup>71</sup> Es lässt sich nun ähnliche Liganden mit Elementen aus den Gruppen 1, 2 und 13 konstruieren, indem man jeweils die Oxidationsstufe so wählt, daß ein freies Elektronenpaar vorhanden ist und dann so viele  $\sigma$ -Donoren addiert, wie leere Orbitale im Singulettzustand zur Verfügung stehen:





Schon 1977 gelang Behrens et. al. die Synthese eines Komplexes mit einem verwandten Indiumliganden, nämlich  $(\text{CO})_5\text{M-InX}(\text{THF})$  ( $\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}; \text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ).<sup>72</sup> Komplexemittensprechenden Galliumliganden wurden erstmals 1980 von Ernst et. al. dargestellt. Sie hatten die allgemeine Form  $(\text{CO})_4\text{Fe-Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{Do})_n$  ( $\text{Do}=\text{Lewis-Base}; n=1, 2$ ).<sup>73</sup> Besonders intensiv werden Übergangsmetallkomplexe von Aluminium- und Galliumliganden dieser Form seit 1996 von der Arbeitsgruppe Fischer untersucht. Das Interesse dieser Gruppe an Verbindungen der Form  $(\text{CO})_n\text{M-XR}(\text{Do}_2)$  ( $n=4, 5; \text{M}=\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}; \text{X}=\text{Al}, \text{Ga}; \text{Do}_2=\text{TMEDA}, \text{}^t\text{Bu-dab, bipy, DME}$ )<sup>74</sup> rührt vor allem von deren möglicher Eignung als sogenannte *single source precursors* bei der Metallisierung von Halbleiterschichten in der Mikroelektronik her. Aus der gleichen Arbeitsgruppe stammt auch der verwandte Komplex  $(\text{CO})_4\text{Fe-Al}(\text{Cp}^*)$ .<sup>75</sup> Außerdem wurde dort die Frage untersucht, ob  $\text{XR}(\text{Do}_2)$  wirklich als Donorligand aufgefaßt werden kann.<sup>74</sup> Ein wichtiger Hinweis hierauf ist seine Austauschbarkeit gegen andere Donorliganden wie beispielsweise eine Carbonylgruppe. Auch die Analyse der  $\nu(\text{CO})$ -Kraftkonstanten stimmt mit dieser Interpretation überein.

In dieser Arbeit werden nun Dichtefunktionalrechnungen an Modellkomplexen mit der allgemeinen Formel  $\text{CO}_5\text{W-Y}$  ( $\text{Y}=\text{XCl}_2(\text{NH}_3)$  mit  $\text{X}=\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}; \text{Y}=\text{XCl}(\text{NH}_3)_2$  mit  $\text{X}=\text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}; \text{Y}=\text{X}(\text{NH}_3)_3$  mit  $\text{X}=\text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}; \text{Y}=[\text{X}(\text{NH}_3)_3]^+$  mit  $\text{X}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) vorgestellt. Dabei interessiert vor allem, ob die Betrachtung von Y als Elektronenpaardonor berechtigt ist, oder ob alternative Bindungsmodelle wie eine ionische oder kovalente Bindung eher der Realität entsprechen. Ersteres würde der Übertragung eines Elektronenpaares von Y auf das  $(\text{CO})_5\text{W}$ -Fragment entsprechen, letzteres einer Übergangsmetall-Metall-Bindung zwischen W und X mit starkem Doppelbindungscharakter. Zur Behandlung dieser Frage werden auch Komplexe des Galliums in der formalen Oxidationsstufe III analysiert. Weitere Themen dieser Untersuchung sind unter anderem die Bedeutung der Lewis-Basen am Atom X und der Versuch einer Erklärung einer ungewöhnlichen geometrischen Eigenschaft vieler der berechneten Komplexe, des sogenannten Regenschirmeffektes.

## 5.2 Methoden

Alle berechneten Verbindungen wurden mittels des nichtlokalen Dichtefunktionals BP86 optimiert. Für die elektronischen Eigenschaften der Komplexe wurde das gleiche Niveau verwendet. Numerische Berechnungen der zweiten Ableitung der Energien nach den Atomkoordinaten

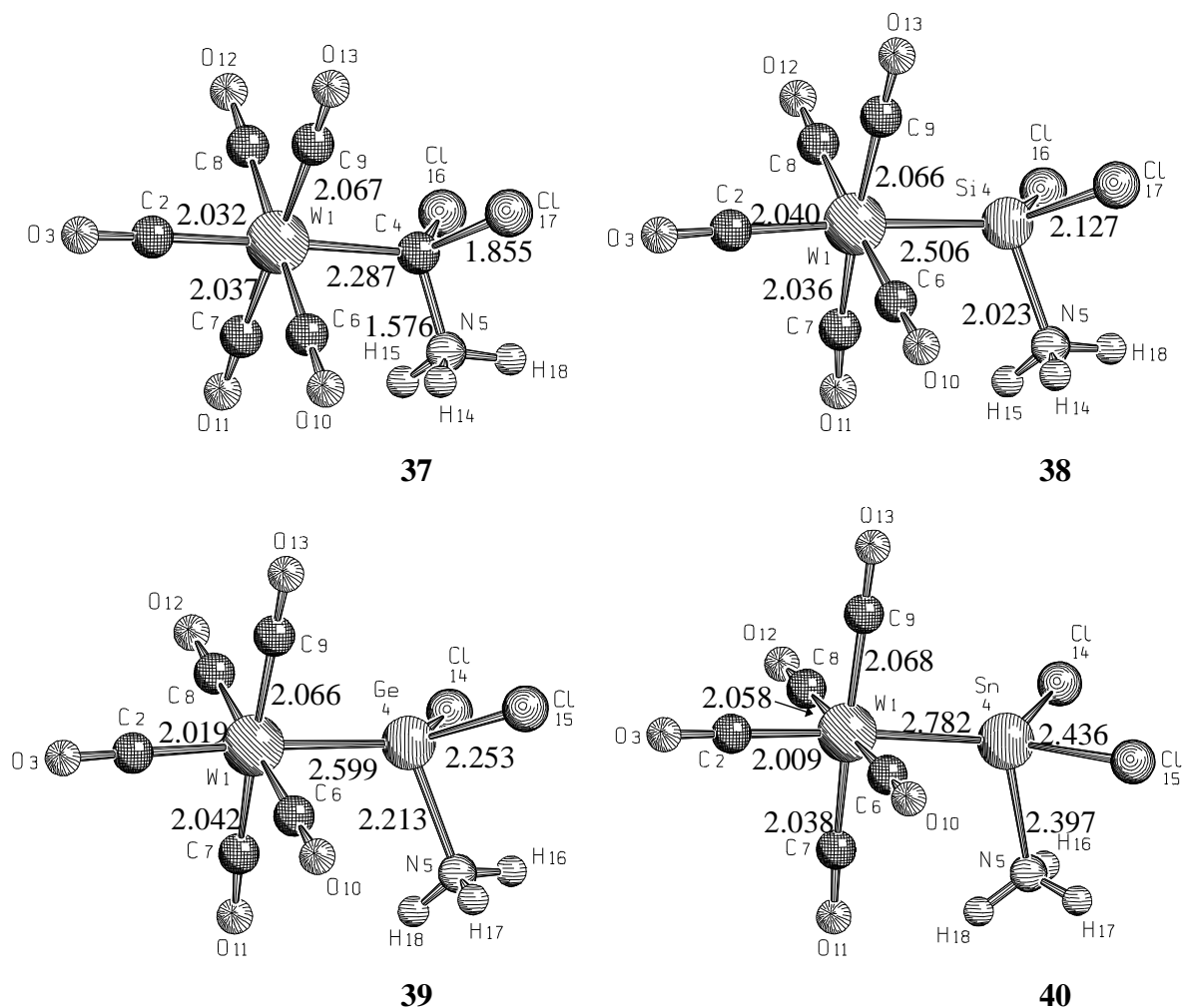
ten auf BP86-Niveau wurden für die Komplexe mit einem Atom X aus der zweiten oder dritten Periode durchgeführt. Alle so geprüften Komplexe sind Minima auf der Potentialhyperfläche. Für die Komplexe mit X aus höheren Perioden wurde dies aufgrund verwandter Geometrien vorausgesetzt. Für Komplexe mit X aus der dritten Periode oder der Gruppe 13 wurden außerdem Geometrieoptimierungen auf MP2-Niveau durchgeführt.<sup>76</sup>

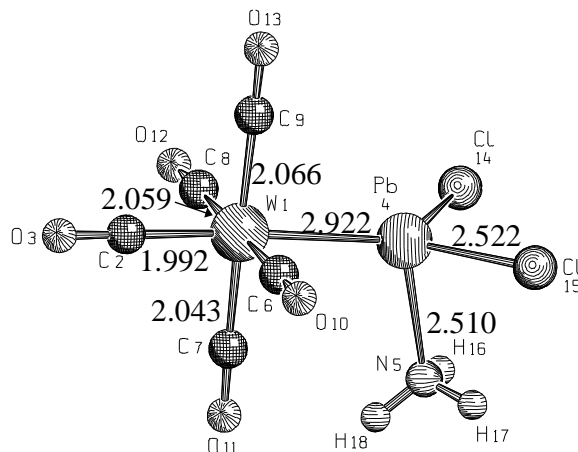
Mit Ausnahme von Chlor wurde an allen Atomen aus den ersten drei Perioden der Standardbasissatz 6-31G(d) verwendet. An Chlor wurde der 6-31G(d)-Basissatz nur in den Ga(III)-Komplexen verwendet. Für Wolfram wurde ein *small core* ECP von Hay und Wadt mit (441/2111/21)-Valenzbasis benutzt.<sup>77</sup> An allen übrigen Elementen kam ein ECP der Stuttgarter Gruppe zum Einsatz, an den Elementen der Gruppen 1 und 2 sowie an Kobalt war dies ein *small core* ECP. Die Qualität der Valenzbasis war dabei (311111/22111/411) an C, O, (311/311/1) an K bis Cs, (311/311/32) an Ca und Sr, (411/411/32) an Ba und (31/31/1) an den Elementen der Gruppen 13 und 14 sowie an Chlor.<sup>78</sup> Das verwendete Programm war Gaussian94.<sup>50</sup>

### 5.3. Komplex mit den Liganden $\text{XCl}_2(\text{NH}_3)$ ( $\text{X} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ )

#### 5.3.1. Die Geometrien

Abbildung 20 zeigt die auf BP86-Niveau optimierten Strukturen der Verbindungen  $(\text{CO})_5\text{W-XCl}_2(\text{NH}_3)$  ( $\text{X} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ). Alle Verbindungen haben  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie. Es sind keine experimentellen Daten bekannt. In allen Komplexen sind die Liganden oktaedrisch um das Wolframatom angeordnet. Der Ligand  $\text{XCl}_2(\text{NH}_3)$  ( $\text{X} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ) wechselt von  $\text{X} = \text{C}$  bis  $\text{X} = \text{Pb}$  von der tetraedischen zu einer verzerrt trigonal pyramidischen Form, in der die  $\text{NH}_3$ -Gruppe die Spitze der Pyramide bildet. Der  $\text{XCl}_2(\text{NH}_3)$ -Ligand steht für  $\text{X} = \text{C}$  bis  $\text{X} = \text{Ge}$  gestaffelt zu den vier cis-ständigen CO-Gruppen am Wolfram. Für  $\text{X} = \text{Sn}$  und  $\text{X} = \text{Pb}$  steht seine  $\text{NH}_3$ -Gruppe ekliptisch zu einer der cis-ständigen CO-Gruppen. Es ist auffällig, daß die der  $\text{NH}_3$ -Gruppe gegenüberliegenden CO-Gruppen  $0.02 \text{ \AA}$  bis  $0.03 \text{ \AA}$  kürzere C-W-Bindungen als die den Cl-Atome gegenüberliegenden CO-Gruppen aufweisen.

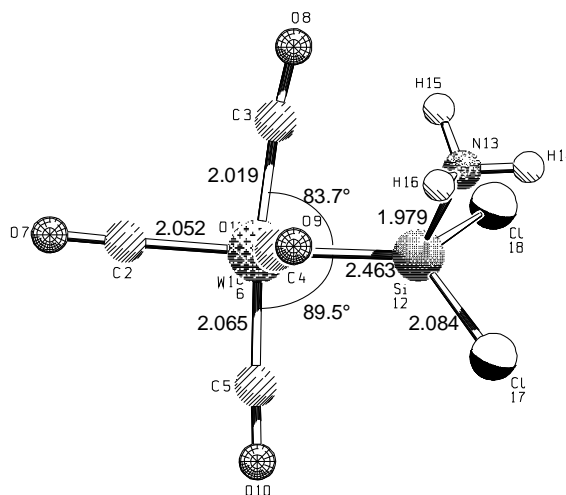




41

Abb. 20: BP86-Geometrien der Komplexe  $(\text{CO})_5\text{W-XCl}_2(\text{NH}_3)$  ( $\text{X} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ), 6-31G(d)-Basis an H, C, N, O, Si; Stuttgartar relativistisches ECP mit (31/31/1)-Valenzbasis an Cl, Ge, Sn, Pb; ECP von Hay und Wadt mit (441/2111/21)-Valenzbasis an W.

Die Länge der W-X-Bindung steigt mit der Atomgröße von  $\text{X} = \text{C}$  bis  $\text{X} = \text{Pb}$  von 2.287 Å auf 2.992 Å. Von  $\text{X} = \text{Si}$  bis  $\text{X} = \text{Pb}$  verkürzt sich im  $(\text{CO})_5\text{W}$ -Fragment die Bindung des Wolframs zur transstehenden CO-Gruppe von 2.040 Å auf 1.992 Å. Entgegen diesem Trend ist die C-W-Bindung der trans-ständigen CO-Gruppe für  $\text{X} = \text{C}$  mit 2.032 Å kürzer als für  $\text{X} = \text{Si}$ .



38

Abb. 21: MP2-Geometrie von  $(\text{CO})_5\text{W-SiCl}_2(\text{NH}_3)$ , 6-31G(d)-Basis an H, C, N, O, Si; Stuttgartar relativistisches ECP mit (31/31/1)-Valenzbasis an Cl; ECP von Hay und Wadt mit (441/2111/21)-Valenzbasis an W.

Eine allgemeingültige Erklärung für das Verhalten der C-W-Bindungenlängen der trans-ständigen Carbonylgruppe in den Gruppe 14 und den in vieler Hinsicht ähnlichen Gruppe 13 Komplexen kann in dieser Arbeit nicht gegeben werden. Es steht jedoch fest, daß diese Bindung in der Regel umso länger ist, je stärker die gegenüberliegende W-X-Bindung ist. Es handelt sich hierbei also um eine Konkurrenzsituation zwischen trans-ständigen Liganden. Es spielen aber außerdem auch die W-X-Bindungslänge und deren kovalenter Anteil eine Rolle. Abbildung 21 zeigt die auf MP2-Niveau optimierte Geometrie von  $(\text{CO})_5\text{W-SiCl}_2(\text{NH}_3)$ . Zwar wird in etwa dieselbe Struktur wie auf dem BP86-Niveau gefunden, die Bindungslängen unterscheiden sich allerdings recht deutlich. So ist z.B. die W-Si-Bindungslänge auf MP2-Niveau über 0.04 Å kleiner als auf dem BP86-Niveau.

### 5.3.2. Die nichtdonorstabilisierten Verbindungen

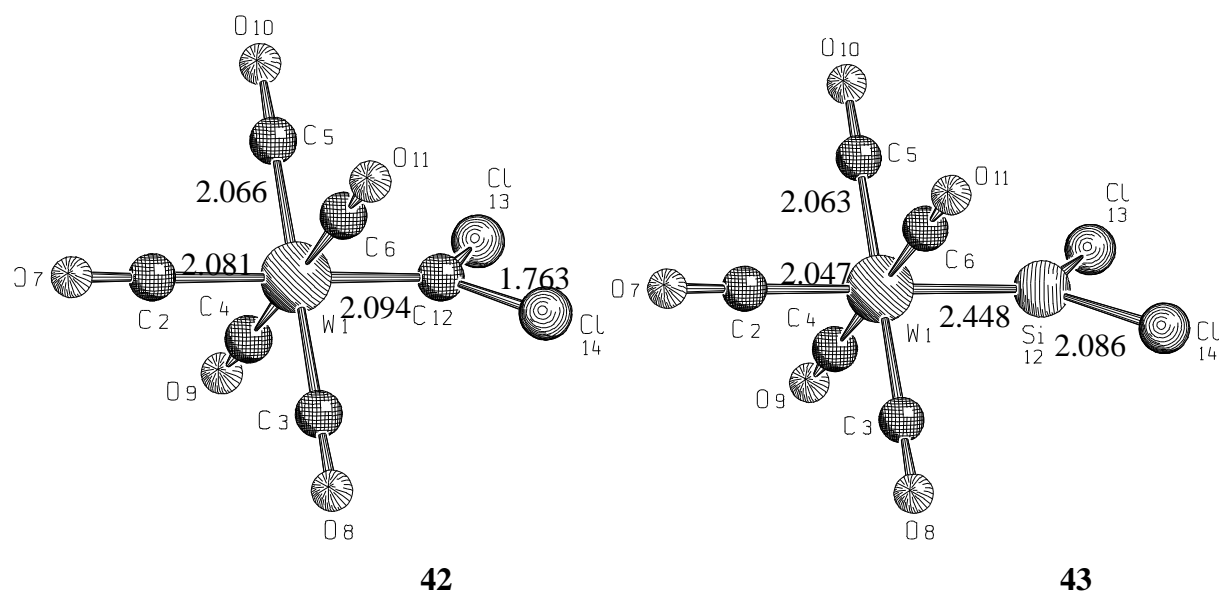


Abb. 22: BP86-Geometrien der Komplexe  $(\text{CO})_5\text{W-XCl}_2$  ( $\text{X} = \text{C}, \text{Si}$ ), 6-31G(d)-Basis an H, C, N, O, Si; Stuttgarter relativistisches ECP mit (31/31/1)-Valenzbasis an Cl; ECP von Hay und Wadt mit (441/2111/21)-Valenzbasis an W.

Abbildung 22 zeigt die BP86-Geometrien der nicht durch Donoren stabilisierten Carben- und Silylenkomplexe  $(\text{CO})_5\text{W-XCl}_2$  ( $\text{X} = \text{C}, \text{Si}$ ). Beide Komplexe haben  $C_{2v}$ -Symmetrie. Die hier gezeigte gestaffelte Konformation ist auf dem verwendeten Niveau für  $\text{X} = \text{Si}$  etwa 0.2 kcal/mol günstiger als die ekliptische Konformation. Für den Carbenkomplex wurde keine entsprechende Vergleichsrechnung durchgeführt. MP2-Rechnungen ergeben für  $(\text{CO})_5\text{W-CF}_2$  die

gestaffelte, für  $(\text{CO})_5\text{W-SiF}_2$  dagegen die ekleptische als günstigste Konformation. <sup>67</sup> Auf korreliertem Niveau sind die Energieunterschiede immer kleiner als 1 kcal/mol.

Die zum  $\text{XCl}_2$  trans-ständige C-W-Bindung ist im Silylenkomplex **43** kürzer als im Carbenkomplex **42**. Bei den donorstabilisierten Komplexen **37** und **38** hat dagegen der Carbenkomplex eine kürzere trans C-W-Bindung. Dies ist ein Zeichen dafür, daß der Carben- und der Silylenkomplex sehr verschieden auf die Donorstabilisierung reagieren. Sowohl im Falle der Carbenkomplexe als auch in dem der Silylenkomplexe besitzen die donorstabilisierten Verbindungen längere W-X- und X-Cl-Bindungen. Der Unterschied ist bei den Carbenkomplexen deutlich ausgeprägter.

### 5.3.3. Die Dissoziationsenergien

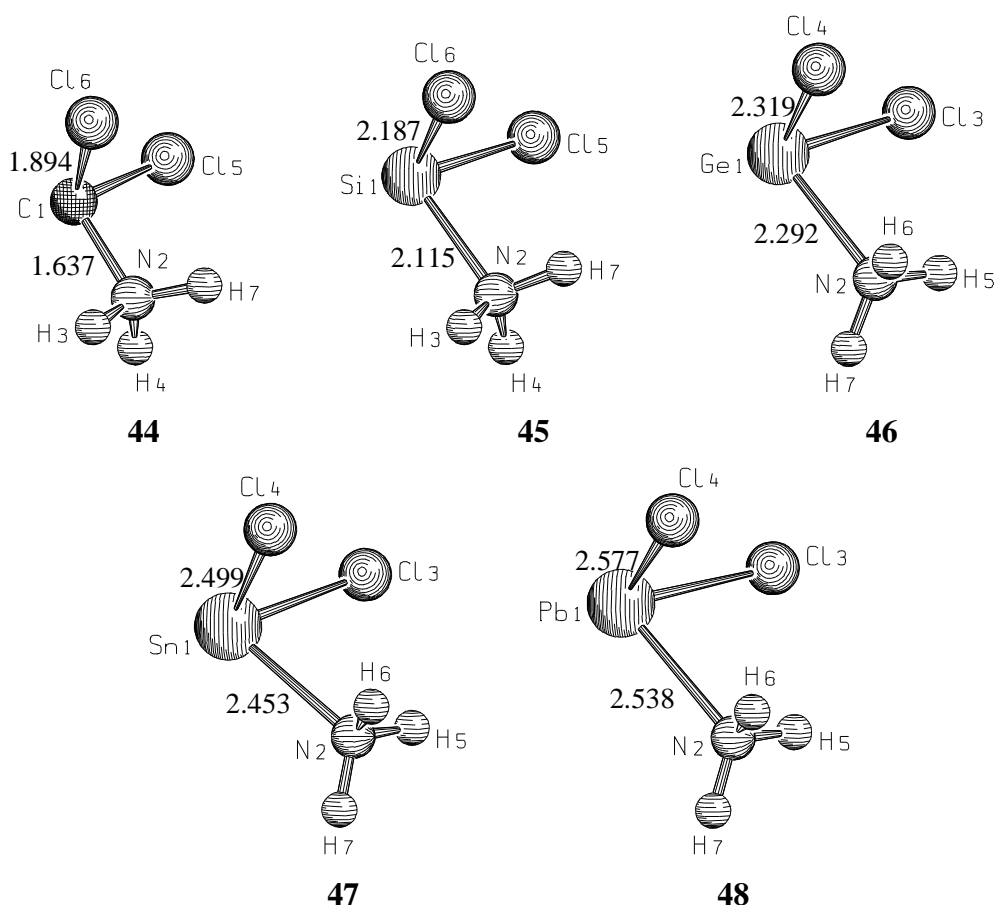


Abb.23: BP86-Geometrie der Liganden  $\text{XCl}_2(\text{NH}_3)$  ( $\text{X} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ), 6-31G(d)-Basis an H, C, N, O, Si; Stuttgarter relativistisches ECP mit (31/31/1)-Valenzbasis an Cl, Ge, Sn, Pb.

Abbildung 23 zeigt die Liganden  $\text{XCl}_2(\text{NH}_3)$  ( $\text{X} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ) auf BP86-Niveau. Alle Liganden haben die Form trigonaler Pyramiden. Die verteilte Tetraederposition wird offenbar

durch das freie Elektronenpaar besetzt. Im Vergleich zu den an  $(\text{CO})_5\text{W}$  gebundenen Liganden besitzen die freien Verbindungen sowohl längere X-C- als auch längere X-N-Bindungen. Dies lässt sich mit dem, durch die Ladungsübertragung zum Wolframatom verkleinerten, Kovalenzradius der Atome X erklären. Im Falle der X-Cl-Bindungen kommt eine verstärkte elektrostatische Anziehung, im Falle der X-N-Bindungen eine durch den Ladungsverlust erhöhte Akzeptorstärke von X hinzu.

Tabelle 16 zeigt die Dissoziationsenergien für die Dissoziation in neutrale  $(\text{CO})_5\text{W}$ - und  $\text{XCl}_2(\text{NH}_3)$ -Fragmente. Es ist anzumerken, daß mit MP2 Dissoziationsenergien üblicherweise überschätzt werden.

Tab. 16: Energiebilanz der Dissoziation in  $(\text{CO})_5\text{W}$  und  $\text{XCl}_2(\text{NH}_3)$  (X=C, Si, Ge, Sn, Pb) in kcal/mol auf BP86-Niveau  $E_{\text{diss,BP86}}$  und MP2-Niveau  $E_{\text{diss,MP2}}$ ; 6-31G(d)-Basis an H, C, N, O, Si; Stuttgarter relativistisches ECP mit (31/31/1)-Valenzbasis an Cl, Ge, Sn, Pb; ECP von Hay und Wadt mit (441/2111/21)-Valenzbasis an W.

	$E_{\text{diss,BP86}}$	$E_{\text{diss,MP2}}$
$(\text{CO})_5\text{WCCl}_2(\text{NH}_3)$ <b>37</b>	50.6	
$(\text{CO})_5\text{WSiCl}_2(\text{NH}_3)$ <b>38</b>	49.5	74.8
$(\text{CO})_5\text{WGeCl}_2(\text{NH}_3)$ <b>39</b>	32.4	
$(\text{CO})_5\text{WSnCl}_2(\text{NH}_3)$ <b>40</b>	29.3	
$(\text{CO})_5\text{WPbCl}_2(\text{NH}_3)$ <b>41</b>	16.5	
$(\text{CO})_5\text{WCCl}_2$ <b>42</b>	61.6	
$(\text{CO})_5\text{WSiCl}_2$ <b>43</b>	43.5	

Die W-X-Komplexbindungen werden von X=C bis X=P hin schwächer. Der Bleikomplex **41** ist nun noch relativ schwach gebunden. Auffällig sind die ähnlichen X-W-Dissoziationsenergien der Verbindungen **37** und **38**. Die basenfreien Verbindungen **42** und **43** weisen dagegen, wie die in Kapitel 4 besprochenen, ebenfalls von  $\sigma$ -Donoren freien Carben- und Silylenkomplexe von Gruppe 10 Metallen, deutlich verschiedene Dissoziationsenergien auf. Während aber der Silylenkomplex durch die Addition eines Donors stabilisiert wird, wirkt sich dies auf den Carbenkomplex destabilisierend aus.

### 5.3.4.NBO-Analyse

Die Resultate der NBO-Analyse der BP86 Elektronendichten der Komplexe **37** bis **43** sind in Tabelle 17 zu sehen.

Tab. 17: Daten der NBO-Analyse auf BP86-Niveau, 6-311+G(d)-Basis an H, C, N, O, Si; Stuttgart relativistisches ECP mit (31/311+)-Valenzbasis an Cl, Ge, Sn, Pb; ECP von Hay und Wadt mit (441/2111/21)-Valenzbasis an W. NPA Partialladungen des Wolframatoms  $q(W)$ , des Fragments  $(CO)_5W$   $q((CO)_5W)$  und des Atoms X  $q(X^a)$ . Wiberg'scher Bindungsindex zwischen Wolfram und X  $P(W-X^a)$ . s-Anteil des einsamen Elektronenpaares an X  $\%s(LP)$  in Prozent %s(LP).

	$q(W)$	$q((CO)_5W)$	$q(X^a)$	$P(W-X^a)$	$\%s(LP)$
$(CO)_5WCl_2(NH_3)$ <b>37</b>	-0.64	-0.26	-0.26	0.43	42.8
$(CO)_5WSiCl_2(NH_3)$ <b>38</b>	-0.90	-0.49	+1.06	0.55	25.8
$(CO)_5WGeCl_2(NH_3)$ <b>39</b>	-0.89	-0.42	+1.10	0.48	20.5
$(CO)_5WSnCl_2(NH_3)$ <b>40</b>	-0.88	-0.46	+1.30	0.45	16.2
$(CO)_5WPbCl_2(NH_3)$ <b>41</b>	-0.81	-0.37	+1.23	0.35	11.3
$(CO)_5WCl_2$ <b>42</b>	-0.57	+0.07	-0.29	0.91	<sup>b</sup>
$(CO)_5WSiCl_2$ <b>43</b>	-0.95	-0.35	+1.02	0.70	30.1

<sup>a</sup>X=C, Si, Ge, Sn, Pb.

<sup>b</sup>Die NBO ergibt eine kovalente W-C-Bindung und zwei W-C-Cl-Dreizentrenbindungen.

Die donorstabilisierten Komplexe **38** bis **41** besitzen eine sehr ähnliche elektronische Struktur. Das Atom X (X=Si, Ge, Sn, Pb) trägt eine Partialladung, die etwas größer als eins ist. Die vom  $XCl_2(NH_3)$ -Liganden auf das  $(CO)_5W$ -Fragment übertragene Ladung beträgt ungefähr 0.5 Elektronen, im Bleikomplex **41** ist sie etwas kleiner. Die W-X-Bindungsordnung nach Wiberg sinkt von 0.55 bei der Siliziumverbindung **38** auf 0.35 bei der Bleiverbindung **41**. Der s-Anteil des donierenden einsamen Elektronenpaares an X wird mit höheren Perioden kleiner, da der Energieunterschied zwischen s- und p-Orbitalen wächst und Hybridisierungen zunehmend benachteiligt.

Der Carbenkomplex **37** unterscheidet sich deutlich von seinen höheren Homologen. Der Carbenkohlenstoff trägt eine negative Ladung und die auf das  $(CO)_5W$ -Fragment übertragene Ladung ist noch kleiner als beim Bleikomplex. Außerdem ist der s-Anteil am freien Elektronenpaar des Carbenkohlenstoffs deutlich höher als bei den übrigen Verbindungen.



Von besonderem Interesse ist, welche Änderungen der elektronischen Struktur die Addition eines Donors an das Atom X hervorruft. Wie die NBO zeigt, sind diese Änderungen beim Carbenkomplex und beim Silylenkomplex sehr ähnlich. Vom basenfreien zum basensubstituierten Komplex entsteht im Falle des Carbenkomplexes ein Ladungstransfer zum  $(\text{CO})_5\text{W}$ -Fragment, im Falle des Silylenkomplexes wird der vorhandene Ladungstransfer verstärkt. Die Partialladung des Atoms X ändert sich jeweils nur wenig. Der Wiberg'sche Bindungsindex zwischen Wolfram und Kohlenstoff bzw. Silizium wird kleiner. Letzterer Effekt ist beim Carben deutlich größer als beim Silylen. Diese kleinere kovalente W-X-Bindungsordnung der basensubstituierten Komplexe bei gleichzeitiger Verstärkung des  $\text{X} \rightarrow \text{W}$  Ladungstransfers läßt sich durch den Wegfall der Möglichkeit zur  $\text{X} \leftarrow \text{W}$   $\pi$ -Rückbindung erklären. Der Wegfall dieser Möglichkeit ist auch die Ursache dafür, daß im Falle des Carbenkomplexes durch die Addition einer Base eine Destabilisierung der Komplexbindung hervorgerufen wird. Im Unterschied zum Silylen kann der Energiegewinn durch die verstärkte  $\text{X} \rightarrow \text{W}$  Donierung den Energieverlust durch die Aufhebung der beim Kohlenstoff besonders effektiven  $\text{X} \leftarrow \text{W}$  Rückbindung nicht ausgleichen. Die starke Beeinträchtigung der  $\pi$ -Rückbindung ist auch eine Ursache für die Verlängerung der W-X-Bindung von den basenfreien zu den basensubstituierten Verbindungen. Bei dieser Geometrieänderung spielt jedoch auch die Hybridisierung des donierenden  $\sigma$ -Orbitals von X eine Rolle. Beispielsweise ist der s-Anteil dieses Orbitals im Falle des basenfreien Silylenkomplexes 42,30,1%. Im basensubstituierten Silylenkomplex 38 sinkt er auf 25,8%. Dies trägt zu der beobachteten Verstärkung der  $\sigma$ -Donierung von X bei, da der erhöhte p-Anteil zu einer ausgeprägteren Ausrichtung des Orbitals und damit zu einer verstärkten Überlappung mit den akzeptierenden Orbitalen am Wolframatom führt. Außerdem sind p-Orbitale größer als s-Orbitale, weshalb sich der W-Si-Bindungsabstand verlängert.

### 5.3.5. Die CDA

Nach den Ergebnissen der NBO-Analyse führt die Base am Atom X ( $\text{X} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ) dazu, daß die  $\text{X} \rightarrow \text{W}$  Donierung verstärkt wird, während gleichzeitig die  $\pi$ -Orbitale an X, die Rückdonierung vom Wolframatom akzeptieren könnten, besetzt werden. Dies sollte sich auch in der CDA durch die Verschiebung des Verhältnisses von Rückdonierung zu Donierung zu Gunsten der Donierung zeigen. Tabelle 18 zeigt die Resultate der CDA auf BP86-Niveau mit  $\text{XCl}_2(\text{NH}_3)$  bzw.  $\text{XCl}_2$  als Donorfragment und  $(\text{CO})_5\text{W}$  als Akzeptorfragment. Bei den basensubstituierten Komplexen 37 bis 41 ist die Rückdonierung weniger als halb so stark wie die Donierung. Wie auch die NBO-Analyse zeigt, werden diese Komplexe also durch

die  $X \rightarrow W$   $\sigma$ -Donierung dominiert. Der Rückdonierungsanteil ist besonders klein in der Carbenverbindung **37** und in der Bleiverbindung **41**. Im Falle von **37** haben schon die Geometrien sowie die NBO-Analyse gezeigt, daß die Addition einer Base zu einer besonders wirksamen Unterbindung der  $C \leftarrow W$   $\pi$ -Rückdonierung führt. Ursache ist die aufgrund der vergleichbaren Größe gute  $\sigma$ -Überlappung zwischen der addierten Stickstoffbase und dem Kohlenstoffatom. So ist der Wiberg'sche Bindungsindex der X-N-Bindung 0.83 in **37** (X=C) und nur 0.37 in **38** (X=Si). Die kleine Rückdonierung im Komplex **41** ist ein Resultat der besonders diffusen Akzeptororbitale des Bleis.

Tab. 18: Daten der CDA auf BP86-Niveau; 6-31G(d)-Basis an H, C, N, O, Si; Stuttgarter relativistisches ECP mit (31/31/1)-Valenzbasis an Cl, Ge, Sn, Pb; ECP von Hay und Wadt mit (441/2111/21)-Valenzbasis an W. Donierung  $A \leftarrow D^a$ , Rückdonierung  $A \rightarrow D^a$ , Abstoßung  $A \leftrightarrow D^a$ , Restterm  $\Delta$ , das Verhältnis von Rückdonierung zu Donierung b/d und der Betrag des Verhältnisses von Abstoßung zu Donierung  $|r/d|$ .

	$A \leftarrow D^a$	$A \rightarrow D^a$	$A \leftrightarrow D^a$	$\Delta$	b/d	$ r/d $
$(CO)_5WCl_2(NH_3)$ <b>37</b>	+0.283	+0.115	-0.344	-0.019	0.41	1.22
$(CO)_5WSiCl_2(NH_3)$ <b>38</b>	+0.408	+0.184	-0.291	-0.017	0.45	0.71
$(CO)_5WGeCl_2(NH_3)$ <b>39</b>	+0.387	+0.185	-0.244	+0.011	0.48	0.63
$(CO)_5WSnCl_2(NH_3)$ <b>40</b>	+0.324	+0.146	-0.218	-0.003	0.45	0.67
$(CO)_5WPbCl_2(NH_3)$ <b>41</b>	+0.317	+0.124	-0.148	-0.012	0.39	0.47
$(CO)_5WCl_2$ <b>42</b>	+0.257	+0.222	-0.383	+0.009	0.86	1.49
$(CO)_5WSiCl_2$ <b>43</b>	+0.448	+0.246	-0.253	+0.017	0.55	0.56

<sup>a</sup>  $A = (CO)_5W$ ;  $D = XCl_2(NH_3)$ ,  $XCl_2$  (X=C, Si, Ge, Sn, Pb).

Vergleicht man die basensubstituierten Verbindungen **37** und **38** mit den entsprechenden basenfreien Verbindungen **42** und **43**, so zeigt sich der erwartete größere Rückdonierungsanteil in den basenfreien Komplexen. Die guten Akzeptoreigenschaften des Carbenliganden  $CCl_2$  führen dazu, daß in **42** die Rückdonierung fast so stark wie die Donierung ausfällt. Entsprechend ist der Unterschied zum basensubstituierten Komplex **37**, der ja eine besonders kleine Rückdonierung aufweist, groß, in Übereinstimmung mit den bisher präsentierten Resultaten. Die weniger guten Akzeptoreigenschaften von  $SiCl_2$  bedeuten, daß die Rückdonierung auch im basenfreien Komplex **43** relativ klein ist. Die Addition der Base hat daher bei den Silylenkomplexen weniger Bedeutung für das Verhältnis von Rückdonierung zu Donierung.

### 5.3.6. Zusammenfassung

Die basensubstituierten Komplexe von Gruppe 14 Elementen in der Oxidationsstufe II mit der allgemeinen Formel  $(\text{CO})_5\text{W-XCl}_2(\text{NH}_3)$  ( $\text{X} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ) sind sich elektronisch recht ähnlich. Es handelt sich um Donor-Akzeptor-Komplexe, die von der  $\text{X} \rightarrow \text{W}$   $\sigma$ -Donierung dominiert werden. Die Stärke der W-X-Komplexbindung nimmt vom Kohlenstoff zum Blei ab. Die Bindungsenergie ist allerdings bei der Zinnverbindung **40** immer noch knapp 30 kcal/mol, nur der Bleikomplex **41** ist mit 16.5 kcal/mol schwach gebunden.

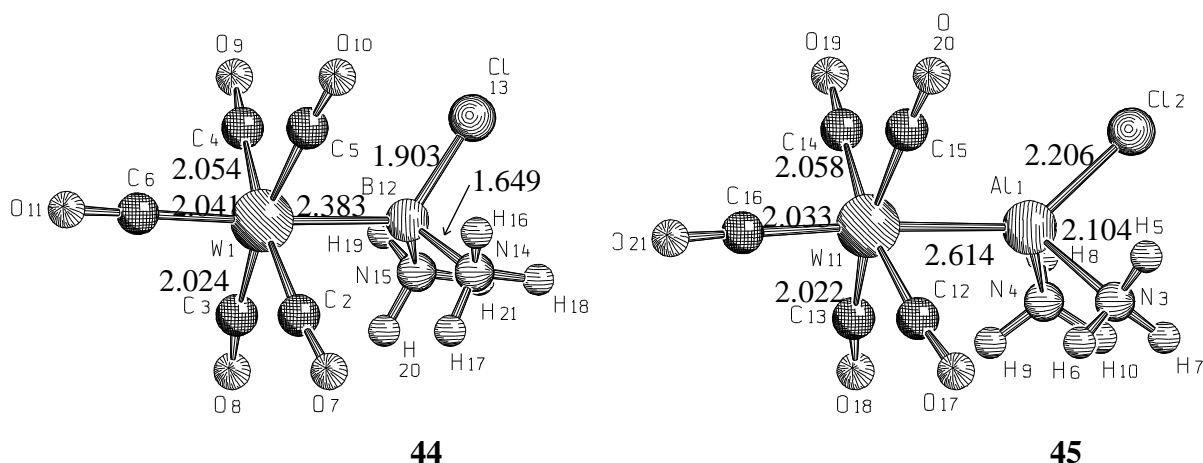
Die Addition einer Base an das Donoratom X führt durch die  $\text{N} \rightarrow \text{X}$  Ladungsübertragung und die Verstärkung der Ausrichtung des freien Elektronenpaares durch Erhöhung seines p-Anteils zu einer verbesserten  $\text{X} \rightarrow \text{W}$   $\sigma$ -Donierung. Dies bedeutet eine Verstärkung der W-X-Komplexbindung. Auf der anderen Seite hat die Besetzung eines Orbitals von X durch den  $\sigma$ -Donor Ammoniak zur Folge, daß die  $\text{X} \leftarrow \text{W}$   $\pi$ -Rückdonierung behindert wird, was eine Destabilisierung der W-X-Komplexbindung nach sich zieht. Für die Carbenverbindung überwiegt der Energieverlust durch die fehlende Rückdonierung den Energiegewinn durch die verbesserte Donierung, so daß der basensubstituierte Carbenkomplex schwächer gebunden ist. Bei der Silylenverbindung überwiegt dagegen der Energiegewinn durch die Verbesserung der Donierung. Daher ist die W-Si-Komplexbindung im basensubstituierten Komplex stabiler. Da die Verhältnisse bei den Carbenen auf die besonders guten  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften von  $\text{CCl}_2$  zurückzuführen sind, erfahren vermutlich alle schweren Komplexe durch die Addition einer Base eine Stabilisierung.

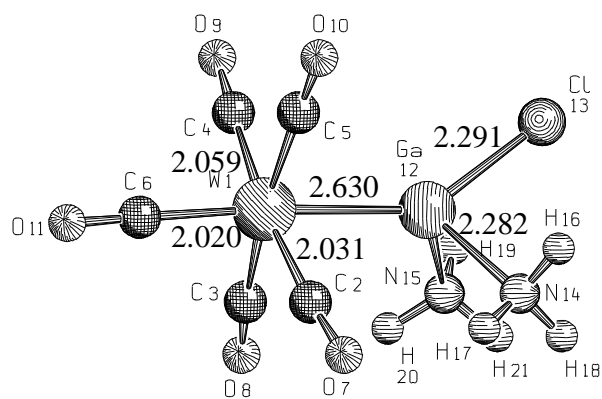
## 5.4 KomplexemitdenLigandenXCl(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (X=B, Al, Ga, In, Tl)

### 5.4.1. Die Geometrien

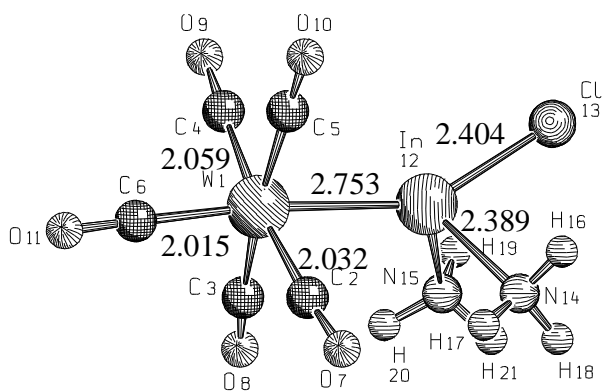
Abbildung 24 zeigt die BP86-Geometrien der Komplexe (CO)<sub>5</sub>W-XCl(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (X=B, Al, Ga, In, Tl). Die Komplexe haben C<sub>s</sub>-Symmetrie. Der errechnete W-Al-Abstand von 2.614 Å im Komplex (CO)<sub>5</sub>W-AlCl(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **45** ist in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von 2.645 Å für (CO)<sub>5</sub>W-AlCl(TMEDA).<sup>74b)</sup> Der Al-Cl-Abstand in diesem Komplex ist 2.199 Å, was durch den errechneten Wert von 2.206 Å in **45** fast exakt wiedergegeben wird. Für den W-Ga-Abstand in (CO)<sub>5</sub>W-GaCl(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **46** ergibt sich ein Wert von 2.630 Å, das ist etwas weniger als der experimentelle Wert von 2.70 Å in (CO)<sub>5</sub>W-GaC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>(TMEDA).<sup>74b)</sup> Allerdings zeigen Experimente an analogen Cr-Ga-Komplexen, daß die Substitution von -Cl durch -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> zu einer Verlängerung der Cr-Ga-Bindung führt.

Erwartungsgemäß wachsen die Abstände des Atoms X zu seinen Nachbarn mit seiner Atomgröße. Auffällig ist der ähnliche W-X-Abstand der Aluminiumverbindung **45** und der Galliumverbindung **46**. Er ist in Übereinstimmung mit den ebenfalls ähnlichen Atomradien der beiden Elemente,<sup>79</sup> eine Folge der erstmaligen Füllung einer d-Schale vor Gallium. Von besonderem Interesse sind die Änderungen des (CO)<sub>5</sub>W-Fragmentes. Analog den Gruppe 14 Verbindungen wird der Abstand des Wolframatoms zur trans zum XCl(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Liganden stehenden Carbonylgruppe bei den höheren Homologen kleiner.

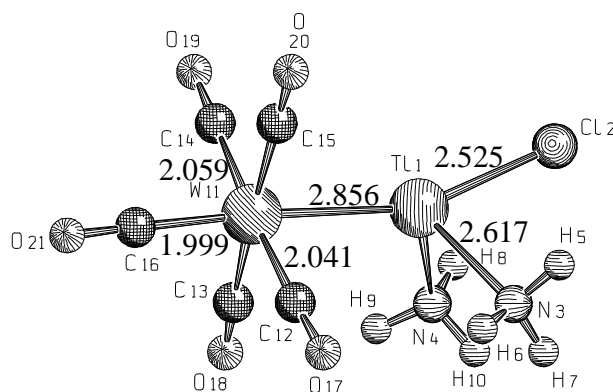




46



47



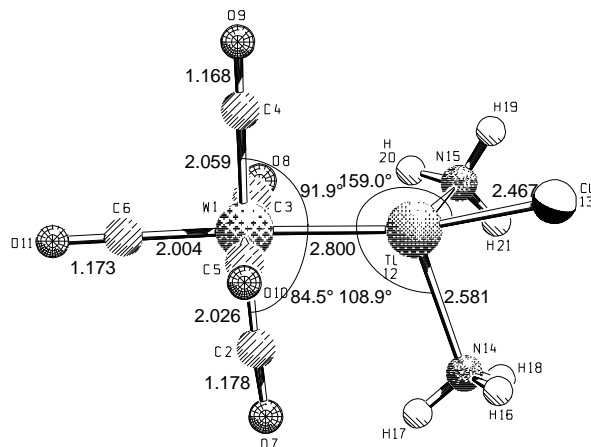
48

Abb. 24: BP86-Geometrien der Komplexe  $(\text{CO})_5\text{W-XCl}(\text{NH}_3)_2$  ( $\text{X} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$ ), 6-31G(d)-Basis an  $\text{H}, \text{B}, \text{C}, \text{N}, \text{O}, \text{Al}; \text{S}$  tuttgarter relativistisches ECP mit (31/31/1)-Valenzbasis an  $\text{Cl}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$ ; ECP von Hay und Wadt mit (441/2111/21)-Valenzbasis an  $\text{W}$ .

Allerdings besitzt die Borverbindung **44** die längste trans C-W-Bindung der Gruppe 13 Komplexe, während in der Gruppe 14 der Silylenkomplex **38** eine längere trans C-W-Bindung als der Carbenkomplex **37** aufweist. Offenbar nimmt der Borkomplex in der Gruppe 13 nicht die gleiche Sonderstellung wie der Carbenkomplex in der Gruppe 14 ein. Von den cis-ständigen Carbonylgruppen besitzen die dem Chloratom nahestehenden die längere C-W-Bindung. Diese bleibt bei den verschiedenen Homologen weitgehend unverändert. Der C-W-Abstand der den  $\text{NH}_3$ -Gruppen nahestehenden, enger an Wolfram gebundenen, CO-Gruppengedegennimmt vom Aluminiumkomplex zum Galliumkomplex und vom Indiumkomplex zum Thalliumkomplex zu. Die cis-ständigen CO-Gruppen sind in allen Komplexen etwas zum  $\text{XCl}(\text{NH}_3)_2$ -Liganden hingeneigt. Diese Neigung beträgt z.B. beim Aluminiumkomplex **45**  $8.5^\circ$  für die den  $\text{NH}_3$ -Gruppen benachbarten CO-Gruppen, welche stärker geneigt sind. Das

ellgefunden und als Regenschirm effekt

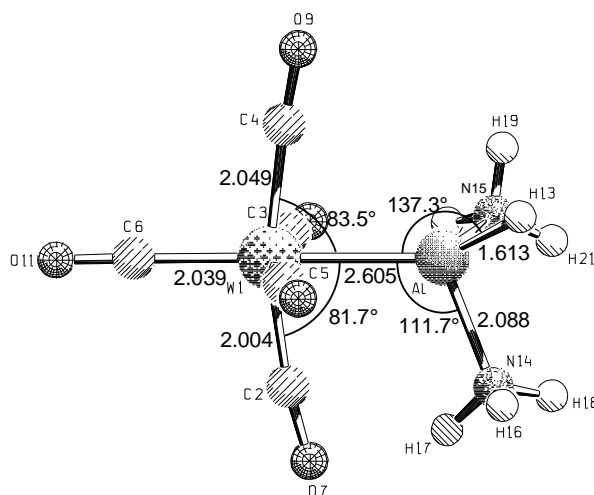
ometrien der Komplexe (CO)<sub>5</sub>W-



48

Abb.25:MP2-GeometrienderKomplexe(CO)<sub>5</sub>W-XCl(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(X=B,Al,Ga, In,Tl),6-31G(d)-BasisanH,B,C,N,O,Al;Stutt garterrelativistischesECP mit(31/31/1)-ValenzbasisanCl,Ga,In,Tl;ECPvon HayundWadtmit (441/2111/21)-ValenzbasisanW.

Abbildung 28 zeigt die MP2-Geometrie des Komplexes (CO)<sub>5</sub>W-AlH(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **54**. Er unterscheidet sich vom Aluminiumkomplex **45** durch die Substitution des Chloratoms an Aluminium durch ein Wasserstoffatom.



54

Abb. 28: MP2-Geometrie des Komplexes (CO)<sub>5</sub>W-AlH(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 6-31G(d)-Basis an H, C, N, O, Al; ECP von Hay und Wadt mit (4 41/2111/21)-ValenzbasisanW.

Die W-Al-Bindung in **54** ist etwas länger als in **45**. Dies entspricht nicht den Erwartungen, da, aufgrund der kleineren Elektronegativität von Wasserstoff im Vergleich mit Chlor, AlH(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

ein besserer Donor als  $\text{AlCl}(\text{NH}_3)_2$  sein sollte. Wenn noch zu zeigen ein wird, ist die s jedoch nur ein scheinbarer Widerspruch zum Verständnis von  $\text{AlR}(\text{NH}_3)_2$  als Zweielektronendonator.

#### 5.4.2. Die nichtdonorstabilisierten Verbindungen

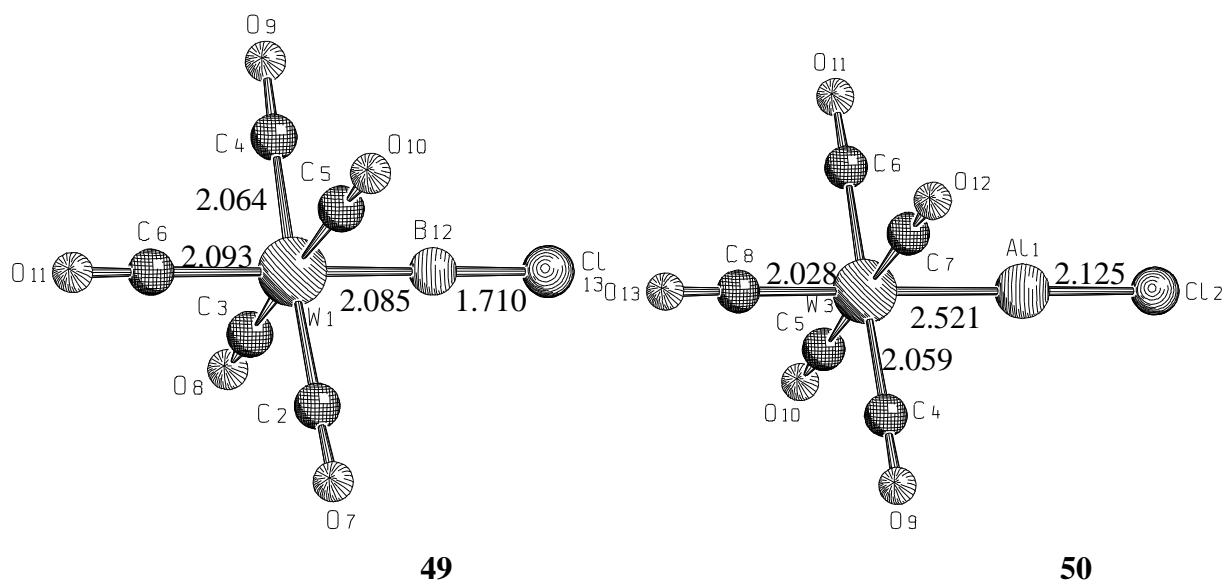


Abb. 26: BP86-Geometrien der Komplexe  $(\text{CO})_5\text{W-XCl}$  ( $\text{X} = \text{B}, \text{Al}$ ), 6-31G(d)-Basis an B, C, O, Al; Stuttgarter relativistisches ECP mit (31/31/1)-Valenzbasis an Cl; ECP von Hay und Wadt mit (441/2111/21)-Valenzbasis an W.

Abbildung 26 zeigt die Geometrien der nicht durch Basen stabilisierten Bor- und Aluminiumkomplexe  $(\text{CO})_5\text{W-XCl}$  ( $\text{X} = \text{B}, \text{Al}$ ). Die Verbindungen haben  $\text{C}_{4v}$ -Symmetrie. Experimentelle Daten liegen nicht vor. Neben dem durch den kleineren Kovalenzradius des Bors im Vergleich zum Aluminium hervorgerufenen Unterschieden besitzt der Borkomplex **49** eine deutlich längere trans-ständige C-W-Bindung als der Aluminiumkomplex **50**. Im Vergleich mit den donorstabilisierten Komplexen **44** und **45** haben beide Komplexe kürzere W-X- und X-Cl-Bindungen. Der donorstabilisierte Borkomplex **44** hat außerdem eine kürzere trans-ständige C-W-Bindung als der basenfreie Komplex **49**. Dagegen hat im Falle der Aluminiumkomplexe der basenfreie Komplex **50** eine, allerdings nur geringfügig kürzere, trans C-W-Bindung. Die Neigung der cis-ständigen CO-Gruppen zum XCl-Liganden ist deutlich kleiner als bei den donorstabilisierten Komplexen. Beim Aluminiumkomplex **50** beträgt sie nur ein halbes Grad.



### 5.4.3. Galliumkomplex mit Gallium in der formalen Oxidationsstufe III

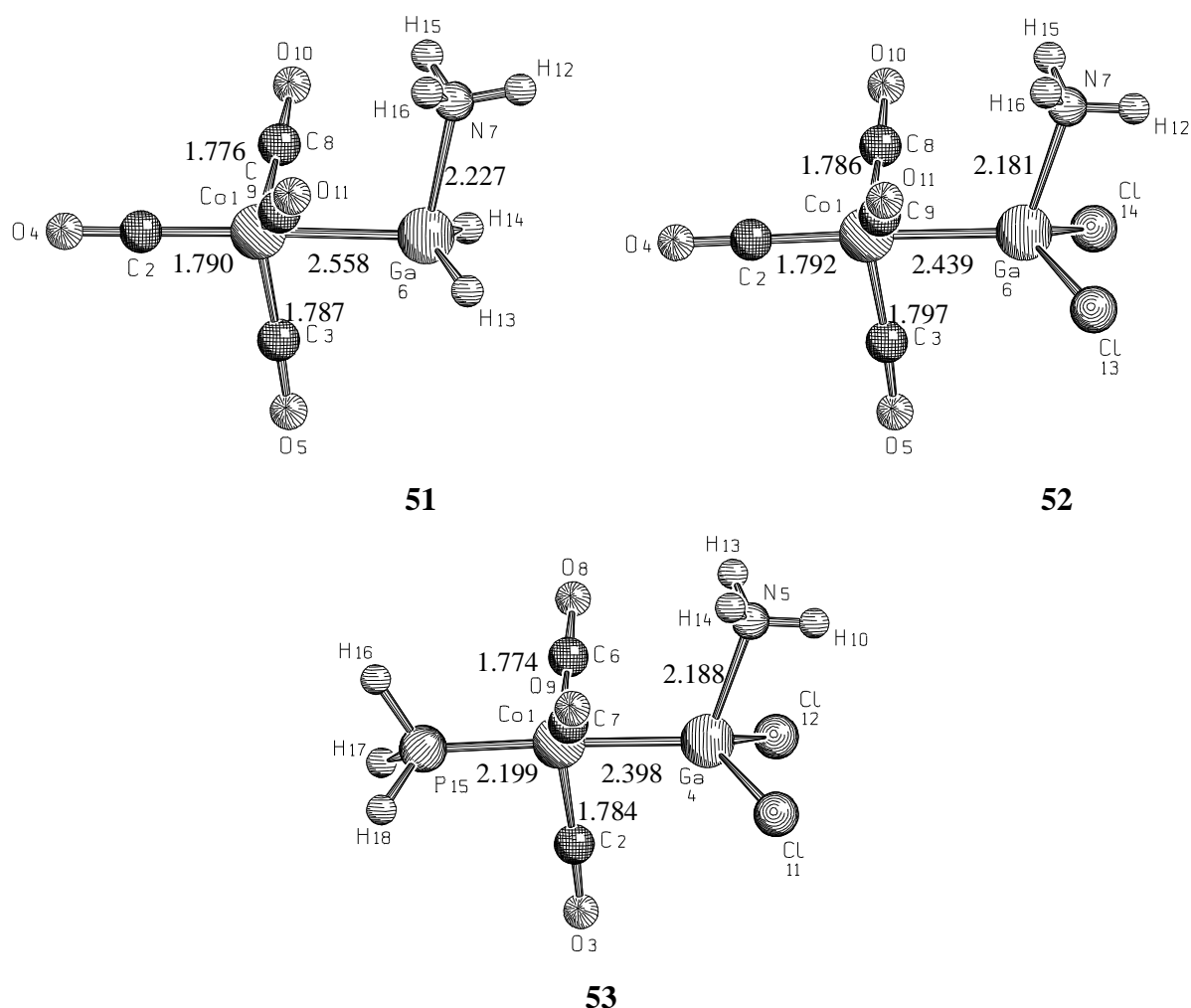


Abb. 27: BP86-Geometrie der Komplexe  $(\text{CO})_3\text{Co-GaR}_2(\text{NH}_3)$  ( $\text{R}=\text{Cl}, \text{H}$ ),  
6-31G(d)-Basis an H, C, N, O, P, Cl; Stuttgarter relativistisches ECP mit  
(31/31/1)-Valenzbasis an Ga, mit (311111/22111/411)-Basis an Co.

Wie in der Einleitung gezeigt, lässt sich  $\text{XCl}(\text{NH}_3)_2$  mit X aus der Gruppe 13 als Zweielektronendonor verstehen, wenn man X die Oxidationsstufe I zuschreibt. Diese Beschreibung ist aber zunächst nur formal korrekt. Ob sie ein gutes Modell der Wirklichkeit ist, muß noch gezeigt werden. Dazu soll ein Vergleich mit den verwandten Komplexen  $\text{L}(\text{CO})_3\text{Co-GaR}_2(\text{NH}_3)$  ( $\text{L}=\text{CO}, \text{PH}_3$ ;  $\text{R}=\text{H}, \text{Cl}$ ) dienen. Sie lassen sich auffassen als Donor-Akzeptor-Komplexe eines anionischen  $[\text{L}(\text{CO})_3\text{Co}]^-$ -Fragmentes als Donor mit einem kationischen  $[\text{GaR}_2(\text{NH}_3)]^+$ -Fragment als Akzeptor. Die formale Oxidationsstufe des Galliums in dieser Beschreibung ist

III. Wenn die Beschreibungen der beiden Komplextypen korrekt sind, dann sollten sie sich in einigen ihrer Eigenschaften signifikant unterscheiden.

Abbildung 27 zeigt die BP86-Geometrien der Gallium(III)-Komplexe. Sie haben keine Symmetrie. Die  $C_s$ -Symmetrie wird jedoch nur durch eine kleine Drehung der  $NH_3$ -Gruppen gestört. Entsprechende Komplexe sind auch experimentell bekannt, jedoch liegen die Strukturanalysen noch nicht vor.<sup>80</sup>

Substituiert man Wasserstoff am Galliumatom mit Chlor, so verkürzt sich die Co-Ga-Bindung. Dies entspricht den Erwartungen des  $[L(CO)_3Co]^- \rightarrow [GaR_2(NH_3)]^+$ -Donor-Akzeptor-Modells, da die Akzeptorstärke des Galliums durch die elektronenziehenden Chloratome erhöht wird. Die Ga-N-Bindung wird ebenfalls kürzer, da auch die Ammoniakgruppe von der vergrößerten Akzeptorstärke des Galliums profitiert. Substituiert man nun eine Carbonylgruppe am Kobaltatom durch eine Phosphangruppe, so ergibt sich eine weitere Verkürzung der Co-Ga-Bindung. Auch dies entspricht den Erwartungen, da ein stärker elektronenschiebender Ligand am Kobalt dessen Donorstärke vergrößert. Weiterhin führt diese Substitution zu einer Verlängerung der Ga-N-Bindung. Da eine verstärkte Donierung des  $[L(CO)_3Co]^-$ -Fragmentes in Konkurrenz zur Donierung der  $NH_3$ -Gruppe tritt, entspricht auch dies den Vorhersagen des Modells. Das  $[L(CO)_3Co]^-$ -Fragment betreffend, ist vor allem der ausgeprägte Regenschirmeffekt in den Komplexen **51** und **52** interessant. Im phosphansubstituierten Komplex **53** ist dieser Effekt schwächer.

#### 5.4.4. Die Dissoziationsenergien

In Abbildung 29 sind die BP86-Geometrien der freien Liganden  $XCl(NH_3)_2$  ( $X = B, Al, Ga, In, Tl$ ) zu sehen. Die Liganden besitzen  $C_s$ -Symmetrie. Wie auch die Gruppe 14 Liganden haben sie die Gestalt trigonaler Pyramiden, wobei das freie Elektronenpaar die vierte Position eines Tetraeders besetzt. Schon ihre Struktur macht also ihre Eignung als Elektronenpaardonoren deutlich. Im Vergleich mit den komplexgebundenen Liganden zeichnen sie sich durch längere X-Cl- und X-N-Bindungen aus. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Ligandenatome X im Komplex durch die Elektronenübertragung zum Wolframatom einen kleineren Kovalenzradius haben. Außerdem erhöht sich hierdurch die elektrostatische Anziehung zwischen Chlor und dem Atom X, sowie die Akzeptorstärke des Atoms X gegenüber dem Donor Ammoniak. Eine Ausnahme stellt offenbar der Borligand **55** dar, der als freier Ligand eine kürzere B-N-Bindung besitzt.

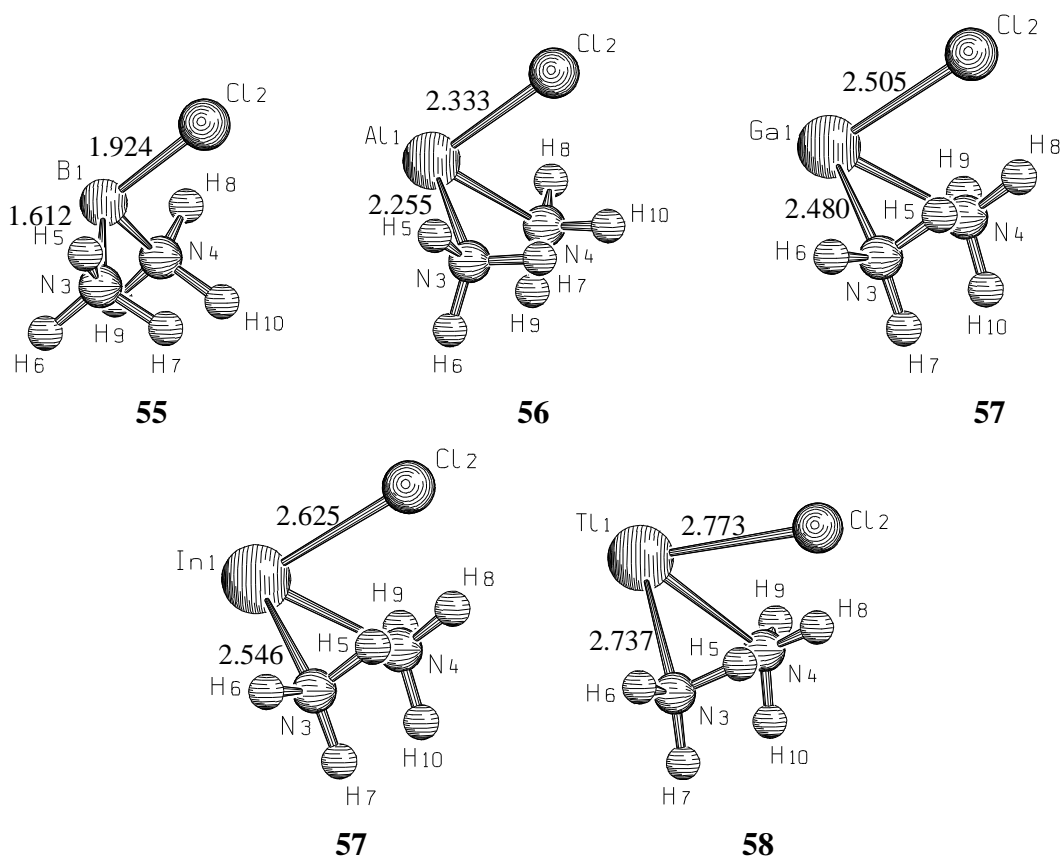


Abb. 29: BP86-Geometriender Liganden  $\text{XCl}(\text{NH}_3)_2$  ( $\text{X} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$ ),  
6-31G(d)-Basisan H, B, N, Al; StuttgarterrelativistischesECPmit(31/31/1)-  
Valenzbasisan Cl, Ga, In, Tl.

Tabelle 19 zeigt die Dissoziationsenergien der Komplexe  $(\text{CO})_5\text{W}-\text{Y}$  ( $\text{Y} = \text{XCl}(\text{NH}_3)_2$ ,  $\text{AlH}(\text{NH}_3)_2$ ,  $\text{XCl}$ ) in die  $(\text{CO})_5\text{W}-$  und  $\text{Y}$ -Fragmente, sowie der Komplexe  $\text{L}(\text{CO})_3\text{Co}-\text{GaR}_2(\text{NH}_3)$  ( $\text{L} = \text{CO}, \text{PH}_3$ ,  $\text{R} = \text{H}, \text{Cl}$ ) in die  $[\text{L}(\text{CO})_3\text{Co}]^-$ - und  $[\text{GaR}_2(\text{NH}_3)]^+$ -Fragmente auf BP86- und zum Teil auf MP2-Niveau. Die Trends sind auf den beiden verwendeten Niveaus sehr ähnlich, die MP2-Dissoziationsenergien sind allerdings deutlich höher als diejenigen auf DFT-Niveau. Wie erwähnt, sind die MP2-Werte der Erfahrung nach im Vergleich mit dem Experiment zu hoch.

In der Reihe der basensubstituierten Komplexe mit X in der Oxidationsstufe I nimmt die Energie der W-X-Komplexbindung mit zunehmender Periode ab. Dieser Trend ist analog dem der Gruppe 14 Komplexe. Während aber bei den Verbindungen mit X aus Gruppe 14 die W-C-Komplexbindung schwächer als die W-Si-Komplexbindung ist, ist die W-B-Komplexbindung stärker als die W-Al-Komplexbindung und damit die stärkste der Gruppe 13 Komplexe. Dies ist nach der Geometrie ein weiteres Zeichen dafür, daß der Borkomplex **44** gegenüber seinen Homologen nicht die gleiche Sonderrolle spielt wie der Kohlenstoffkomplex **37** gegenüber den

schwereren Komplexen aus der Gruppe 14. Auffällig ist, dass die Dissoziationsenergien der Reihe der Gruppe 13 Komplexe mit Ausnahme des Indiumkomplexes **47**. Er besitzt annähernd die gleiche Dissoziationsenergie wie der analoge Galliumkomplex **46**, auf BP86-Niveau ist seine Dissoziationsenergie entgegen dem sonstigen Trendsogar etwas höher.

Tab. 19: Energiebilanz der Dissoziation in  $(\text{CO})_5\text{W}$  und  $\text{Y}$  ( $\text{Y} = \text{XCl}(\text{NH}_3)_2$ ,  $\text{AlH}(\text{NH}_3)_2$ ,  $\text{XCl}$ ;  $\text{X} = \text{B, Al, Ga, In, Tl}$ ) bzw.  $[\text{L}(\text{CO})_3\text{Co}]^+$  ( $\text{L} = \text{CO, PH}_3$ ) und  $[\text{GaR}_2(\text{NH}_3)]^+$  ( $\text{R} = \text{H, Cl}$ ) in kcal/mol auf BP86-Niveau  $E_{\text{diss,BP86}}$  und MP2-Niveau  $E_{\text{diss,MP2}}$ ; 6-31G(d)-Basis an H, B, C, N, O, Al; Stuttgarter relativistisches ECP mit (31/31/1)-Valenzbasis an Cl, Ga, In, Tl, mit (311111/22111/411)-Basis an Co; ECP von Hay und Wadt mit (441/2111/21)-Valenzbasis an W.

	$E_{\text{diss,BP86}}$	$E_{\text{diss,MP2}}$
$(\text{CO})_5\text{WBCl}(\text{NH}_3)_2$ <b>44</b>	88.8	119.6
$(\text{CO})_5\text{WAlCl}(\text{NH}_3)_2$ <b>45</b>	69.2	93.1
$(\text{CO})_5\text{WGaCl}(\text{NH}_3)_2$ <b>46</b>	48.5	70.9
$(\text{CO})_5\text{WInCl}(\text{NH}_3)_2$ <b>47</b>	49.7	70.5
$(\text{CO})_5\text{WTlCl}(\text{NH}_3)_2$ <b>48</b>	28.6	47.8
$(\text{CO})_5\text{WBCl}$ <b>49</b>	73.8	
$(\text{CO})_5\text{WAlCl}$ <b>50</b>	40.5	58.4
$(\text{CO})_4\text{CoGaH}_2(\text{NH}_3)$ <b>51</b>	123.1	
$(\text{CO})_4\text{CoGaCl}_2(\text{NH}_3)$ <b>52</b>	143.3	
$(\text{PH}_3)(\text{CO})_3\text{CoGaCl}_2(\text{NH}_3)$ <b>53</b>	157.5	
$(\text{CO})_5\text{WAlH}(\text{NH}_3)_2$ <b>54</b>		100.9

Der Vergleich der Komplexe mit X aus der Gruppe 13 mit denjenigen mit X aus der Gruppe 14 ergibt noch eine weitere Auffälligkeit. Die Dissoziationsenergien der ersteren sind in der gleichen Periode deutlich höher. So ist beispielsweise die Energie der W-Al-Bindung auf BP86-Niveau 20 kcal/mol größer als die der W-Si-Bindung. Man könnte vermuten, daß dies ein Hinweis darauf ist, daß die W-X-Bindungen mit X aus der Gruppe 13 als Übergangsmetall-Liganden zu interpretieren sind. Es gibt jedoch auch eine andere, einfachere Erklärung. Die Oxidationsstufe der Gruppe 13 Elemente ist niedriger als die der Gruppe 14 Elemente. Dies erhöht die Dissoziationsenergien. Diese Überlegung gilt auch für die Entwicklung der Dissozia-

tionsenergien innerhalb der Reihe der Gruppe 13 Komplexe. So läßt sich die Stabilität der W-B-Komplexbindung sowohl unter dem Gesichtspunkt der Eigenschaften dieser Bindung, als auch unter dem Gesichtspunkt der besonders geringen Stabilität von Bor in der Oxidationsstufe I betrachten.

Die basenfreien Bor- und Aluminiumkomplexe **49** und **50** besitzen eine kleinere W-X-Bindungsenergie als die entsprechenden donorstabilisierten Verbindungen **44** und **45**. Im Gegensatz zum Carbenkomplex wird also der Borkomplex tatsächlich durch die Ammoniakbasen stabilisiert. Allerdings ist der Energiegewinn durch die Basenaddition beim Aluminiumkomplex fast doppelt so hoch.

Im Falle der Gallium(III)-Komplexe wird die Energie der Dissoziation in ionische Fragmente angegeben. In der Gasphase, welche den Ergebnissen der Rechnungen am ehesten entspricht, ist jedoch wahrscheinlich die homolytische Dissoziation in neutrale Radikale günstiger. Darauf deuten auch die sehr hohen errechneten Bindungsenergien hin. Experimentelle Untersuchungen beschäftigen sich aber mit dem Verhalten solcher Verbindungen in Lösung, wo eine Dissoziation in  $[L(CO)_3Co]^+$  und  $[(solv)GaR_2(NH_3)]^+$  ( $solv =$  Lösungsmittelmolekül) beobachtet wird. <sup>80</sup>

Diese Dissoziation wird durch die berechneten Werte qualitativ wiedergegeben. Die absoluten Werte dürften allerdings unter dem Einfluß der Lösungsmittelmoleküle deutlich niedriger sein. Die Entwicklung der Bindungsenergie der Gallium(II)-Komplexe entspricht der ihrer Co-Ga-Bindungslängen. Sowie die Bindungen bei der Substitution des Wasserstoffatoms am Gallium durch ein Chloratom und bei der Substitution einer Carbonylgruppe am Kobalt durch eine Phosphangruppe kürzer werden, steigt auch die Co-Ga-Bindungsenergie. Dies entspricht, wie bei der Diskussion der Geometrien erläutert, den Erwartungen aus dem  $Co^- \rightarrow Ga^+$ -Donor-Akzeptor-Modell. Es entspricht auch den experimentellen Ergebnissen, nach denen die entsprechenden Substitutionen zu einer erhöhten Stabilität der Co-Ga-Bindung gegen nukleophile und elektrophile Angriffe führen. <sup>80</sup>

Ein überraschendes Ergebnis ist die Änderung der W-Al-Bindungsenergie bei Substitution des Chloratoms am Aluminium durch ein Wasserstoffatom. Obwohl die W-Al-Bindung länger wird, steigt ihre Energie. Letzteres Resultat ist in Übereinstimmung mit dem  $W \leftarrow Al$ -Donor-Akzeptor-Modell, da der weniger elektronegative Wasserstoff die Donoreigenschaften des  $AlX(NH_3)_2$ -Fragments verbessern sollte. Es bleibt nun noch die Frage zu klären, warum die W-Al-Bindungslängen nicht diesen Erwartungen entsprechen.

### 5.4.5.NBO-Analyse

In Tabelle 20 sind die Resultate der NBO-Analyse der untersuchten Komplexe auf BP86-Niveau zu sehen.

Tab.20: Daten der NBO-Analyse auf BP86-Niveau; 6-311 G(d)-Basis an H, B, C, N, O, Al, P; Stuttgarter relativistisches ECP mit (31/31/1)-Valenzbasis an Cl<sup>a</sup>, Ga, In, Tl, mit (311111/22111/411)-Basis an Co; ECP von Hay und Wadt mit (441/2111/21)-Valenzbasis an W. NPA Partialladungen des Metallatoms M<sup>b</sup> q(M<sup>b</sup>), des Fragmentes L<sup>c</sup>(CO)<sub>n</sub>M<sup>b</sup> q(L<sup>c</sup>(CO)<sub>n</sub>M<sup>b</sup>) und des Atoms X<sup>e</sup> q(X<sup>e</sup>). Wiberg'scher Bindungsindex zwischen M<sup>b</sup> und X<sup>e</sup> P(M<sup>b</sup>-X<sup>e</sup>). s-Anteil des gemeinsamen Elektronenpaares an X<sup>e</sup> in Prozent %s(LP).

	q(M <sup>b</sup> )	q(L <sup>c</sup> (CO) <sub>n</sub> M <sup>b</sup> )	q(X <sup>e</sup> )	P(M <sup>b</sup> -X <sup>e</sup> )	%s(LP)
(CO) <sub>5</sub> WBCl(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <b>44</b>	-0.69	-0.61	+0.20	0.44	34.6
(CO) <sub>5</sub> WAlCl(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <b>45</b>	-0.82	-0.89	+1.21	0.41	20.0
(CO) <sub>5</sub> WGaCl(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <b>46</b>	-0.84	-0.69	+1.01	0.44	15.9
(CO) <sub>5</sub> WInCl(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <b>47</b>	-0.82	-0.74	+1.11	0.41	17.0
(CO) <sub>5</sub> WTlCl(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <b>48</b>	-0.79	-0.56	+0.99	0.39	<sup>f</sup>
(CO) <sub>5</sub> WBCl <b>49</b>	-0.87	-0.27	+0.33	0.98	65.8 <sup>g</sup>
(CO) <sub>5</sub> WAlCl <b>50</b>	-1.01	-0.59	+1.12	0.57	27.7
(CO) <sub>4</sub> CoGaH <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <b>51</b>	-0.16	-0.40	+0.79	0.24	<sup>h</sup>
(CO) <sub>4</sub> CoGaCl <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <b>52</b>	-0.12	-0.22	+1.08	0.29	<sup>h</sup>
(PH <sub>3</sub> )(CO) <sub>3</sub> CoGaCl <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <b>53</b>	-0.19	-0.19	+1.08	0.33	<sup>h</sup>

<sup>a</sup>6-311 G(d)-Basis in **51** bis **53**. <sup>b</sup>M=W, Co. <sup>c</sup>L=CO, PH<sub>3</sub>. <sup>d</sup>n=3, 4. <sup>e</sup>X=B, Al, Ga, In, Tl. <sup>f</sup>Mehrere freie Elektronenpaare an Tl mit unterschiedlichen Besetzungen und s-Anteilen. <sup>g</sup>%s an B für die kovalente W-B-Bindung. <sup>h</sup>Kein freies Elektronenpaar an Ga.

In den (CO)<sub>5</sub>W-XCl(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (X = B, Al, Ga, In, Tl) Komplexen hat die vom XCl(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Liganden zum (CO)<sub>5</sub>W-Fragment verschobene Ladung ein ausgeprägtes Maximum beim Aluminiumkomplex **45**. Am kleinsten ist die donierte Ladung an der Endgruppe 13, beim Borkomplex **44** und beim Thalliumkomplex **48**. Die Ursache hierfür ist im Falle des Borkomplexes die vergleichsweise hohe Elektronegativität des Bors, die sich auch in dessen kleiner Eigenladung niederschlägt. In den meisten Komplexen liegt die Ladung des Atoms X um +1, wobei die Ladung des Aluminiumatoms am höchsten ist, in Übereinstimmung mit der star-

ken Donierung des Aluminiumliganden. Nur die Ladung des Boratoms im Borkomplex ist mit +0.2 deutlich kleiner. Die kleine  $(\text{CO})_5\text{W} \leftarrow \text{TiCl}(\text{NH}_3)_2$ -Donierung des Thalliumliganden ist dagegen ein Effekt des sogenannten „inerten Elektronenpaares“. Aufgrund der relativistischen Kontraktion der s-Orbitale des Thalliums<sup>81</sup> ist eine Promotion eines freien Elektronenpaares in den np-Valenzraum erschwert, was seine Effektivität als Donor einschränkt.

Die NBO bietet eine gute Möglichkeit, die Funktion der an X gebundenen Basen zu verstehen. Im basenfreien Komplex  $(\text{CO})_5\text{W}-\text{AlCl}$  werden 0.59 Elektronen vom AlCl-Liganden auf das  $(\text{CO})_5\text{W}$ -Fragment übertragen. Die W-Al-Bindungsordnung nach Wiberg ist 0.57. Durch die Addition der beiden Ammoniakgruppen an Aluminium steigt die transferierte Ladung um 50% auf 0.89 Elektronen, während gleichzeitig die W-Al-Bindungsordnung auf 0.41 sinkt. Der basensubstituierte Aluminiumligand ist demnach ein besserer Donor als der basenfreie. Das hat zwei Gründe. Zum einen schaffen die Basen einen Ladungsausgleich für die vom Aluminiumatom zum  $(\text{CO})_5\text{W}$ -Fragment transferierte Ladung. Dies ist daran erkennbar, daß die positive Ladung des Aluminiums nicht so stark ansteigt wie der Ladungstransfer. Zum anderen verbessern die Basen aber auch die Überlappung des freien Elektronenpaares am Aluminiumatom mit den akzeptierenden Orbitalen des  $(\text{CO})_5\text{W}$ -Fragments. Durch die Basenaddition sinkt nämlich der s-Anteil dieses freien Elektronenpaares, wodurch seine Ausrichtung zum Wolfram ausgeprägter wird. In anderen Worten führt die Addition der Basen an das Aluminiumatom zu einer verstärkten Promotion eines freien Elektronenpaares in den np-Valenzraum und damit zu dessen Aktivierung. Warum führt dann aber die Basenaddition zu einer Verminderung der kovalenten W-Al-Bindungsordnung? Analog zu der Rolle der Basen bei beiden Liganden mit Atomen aus der Gruppe 14 ist dies ein Resultat der Konkurrenz der Basen mit besetzten Orbitalen des  $(\text{CO})_5\text{W}$ -Fragments um für die  $\text{W} \rightarrow \text{Al}$ -Rückbindung geeignete leere Orbitale des Aluminiums. Diese führt zu einer Schwächung der  $\text{W} \rightarrow \text{Al}$ -Rückbindung und damit zu einer kleineren Bindungsordnung. Energetisch ist aber der Gewinn durch die zusätzliche Donierung größer, weshalb die Energie der W-Al-Bindung durch die Basenaddition mehr als 50% steigt.

Die angesprochene Hybridisierung des freien Elektronenpaares des Aluminiums beinhaltet auch die Erklärung, warum die Substitution des Chloratoms am Aluminium durch Wasserstoff die W-Al-Bindung zwar stärkt, aber gleichzeitig verlängert. Der s-Anteil des freien Elektronenpaares sinkt dabei nach den MP2-Ergebnissen von 84.0% auf 77.5%. Dadurch wird das Elektronenpaar zwar stärker ausgerichtet aber auch weniger eng gebunden, was zu der beobachteten Bindungsverlängerung führt.

Es ist auffällig, daß der s-Anteil des freien Elektronenpaares an X mit zunehmender Periode abnimmt. Ursache hierfür ist die in den höheren Schalen größere Energielücke zwischen s- und p-Valenzraum. Diese Energielücke macht s-p-Mischungen zunehmend ungünstiger. Es stellt sich nun die Frage, warum die Liganden mit X aus den höheren Perioden dann nicht auch stärkere W-X-Bindungen bilden. Das liegt daran, daß die Orbitale der höheren Schalen auch diffuser sind, und zwar die p-Orbitale noch mehr als die s-Orbitale. Dies vermindert die Donorstärke der Liganden mit schwerem Atom X.

Während die Ergebnisse bezüglich der Rolle der Basen am Aluminiumatom in Übereinstimmung mit dem  $(\text{CO})_5\text{W} \rightarrow \text{AlCl}(\text{NH}_3)_2$ -Donor-Akzeptor-Modell sind, gilt dies nicht für das Modell einer Al=W-Metall-Metall-Doppelbindung. Die zusätzliche Konkurrenz um Bindungsorbitale des Aluminiumatoms durch die  $\sigma$ -Donoren sollte eine solche Bindung nicht stärken, und die durch sie erreichte Stabilisierung des Aluminiumatom selbst wirkt sich im gebundenen Zustand nicht mehr aus als im ungebundenen. In den Ergebnissen der NBO ausgedrückt, ist es mit einer kovalenten Al=W-Bindung nicht zu erklären, warum bei sinkender Bindungsordnung die Bindungsenergie wächst. Die diskutierten Ergebnisse sind aber sehr wohl im Einklang mit der Formulierung eines Ionenkontaktpaares  $[(\text{CO})_5\text{W}]^{2-}[\text{AlCl}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ . In diesem Modell würden die berechneten Dissoziationsenergien den Rücktransfer zweier Elektronen vom Wolfram zum Aluminiumfragment enthalten. Da die Basen den durch den Transfer eines Elektronenpaares zum  $(\text{CO})_5\text{W}$ -Fragment entstehenden Ladungsverlust des Aluminiumatoms ausgleichen, wäre der Rücktransfer dieses Paares in der basenfreien Verbindung einfacher, und die für diese Verbindung berechnete Dissoziationsenergie wäre kleiner.

Nun wird durch die mit der NBO erhaltene natürliche Lewis-Struktur das Donor-Akzeptor-Modell wiedergegeben und nicht das Ionenkontaktpaarmodell. Dies zeigt sich im Vorhandensein eines freien Elektronenpaares am Aluminium. Je doch hängt die natürliche Lewis-Struktur aus der NBO von durch das Programm vorgegebenen Schwellenwerten ab und ist nicht frei von Willkür. Im Abschnitt 5.5. werden jedoch Komplexe mit X aus den Gruppen eins und zwei vorgestellt, die sich eindeutig nach dem Ionenkontaktpaarmodell verhalten und sich dabei deutlich von den in diesem Kapitel vorgestellten Komplexen unterscheiden, was ein starkes Argument für das Donor-Akzeptor-Modell ist.

Die Borkomplexe reagieren recht ähnlich den Aluminiumkomplexen auf die Basenaddition. Jedoch ist die Verminderung der kovalenten W-B-Bindungsordnung besonders groß, sie beträgt mehr als 50%. Dieser Befund ist ähnlich dem der Basenaddition an den Carbenkomplex. Offenbar ist auch die  $\text{W} \rightarrow \text{B}$ -Rückbindung ohne Basen sehr effektiv. Allerdings wird der Bor-



komplex im Unterschied zum Carbenkomplex insgesamt durch die Basenaddition stabilisiert, wenn auch deutlich weniger als der Aluminiumkomplex.

Betrachtet man die Ergebnisse der NBO-Analyse der  $L(CO)_3Co-GaR_2(NH_3)$ - ( $L=CO, PH_3$ ;  $R=H, Cl$ ) Komplexe, so fällt zunächst die geringe negative Ladung des  $L(CO)_3Co$ -Fragmentes auf. Diese ist ein Argument gegen die Formulierung eines  $[L(CO)_3Co]^- \rightarrow [GaR_2(NH_3)]^+$ -Donor-Akzeptor-Komplexes und erst recht gegen die eines  $[L(CO)_3Co]^- [GaR_2(NH_3)]^+$ -Ionenkontaktpaares. Immerhin ist aber das  $L(CO)_3Co$ -Fragment negativ geladen, womit die entgegengesetzte Formulierung von  $[L(CO)_3Co]^+$ - und  $[GaR_2(NH_3)]^-$ -Fragmenten, ob als Donor-Akzeptor-Komplex oder als Ionenkontaktpaar, ausgeschlossen werden kann. Blicke noch auf die Beschreibung der Verbindungen mit kovalenten Kobalt-Gallium-Bindungen. Hierfür sind aber die Wiberg'schen Bindungsindizes zwischen Kobalt und Gallium zu klein.

Nimmt man trotz der kleinen Fragmentladungen ionische  $[L(CO)_3Co]^-$ - und  $[GaR_2(NH_3)]^+$ -Fragmente an, so spricht die Zunahme des Wiberg'schen Co-Ga-Bindungsindizes bei der Substitution von Wasserstoff durch Chlor am Gallium und der Substitution von Carbonyl durch Phosphan am Kobalt für eine Donor-Akzeptor-Beziehung zwischen den beiden Fragmenten.

#### 5.4.6. Die CDA

Tabelle 21 zeigt die Resultate der CDA auf BP86-Niveau. Dabei wurden die  $(CO)_5W-Y$ -Komplexe ( $Y=XCl(NH_3)_2$ ,  $XCl$ ;  $X=B, Al, Ga, In, Tl$ ) in neutrale  $(CO)_5W$ - und  $Y$ -Fragmente aufgeteilt, mit  $Y$  als Donor. Die Komplexe  $L(CO)_3Co-GaR_2(NH_3)$  ( $L=CO, PH_3$ ,  $R=H, Cl$ ) wurden in ionische  $[L(CO)_3Co]^-$ - und  $[GaR_2(NH_3)]^+$ -Fragmente geteilt. Hier ist der Donor  $[L(CO)_3Co]^-$ .

Von den  $(CO)_5W-XCl(NH_3)_2$ -Komplexen weisen der Borkomplex **44** und der Thalliumkomplex **48** eine im Vergleich zur Donierung besonders kleine Rückdonierung auf. Im Falle des Borkomplexes ist die Ursache hierfür, wie bei dem sich ähnlich verhaltenden Carbenkomplex **37**, die besonders effektive  $N \rightarrow B-\sigma$ -Donierung. Durch diese werden die für die Rückdonierung geeigneten Orbitale des Boratoms besetzt. Beim Thallium ist die Ursache der kleinen Rückdonierung dagegen die diffuse Gestalt der für die Rückdonierung geeigneten Orbitale, die daher schlecht mit den donierenden Orbitalen des Wolframfragments überlappen. Von den  $L(CO)_3Co-GaR_2(NH_3)$ -Komplexen besitzt  $(CO)_4CoGaH_2(NH_3)$  eine kleine, die beiden anderen Verbindungen praktisch keine Rückdonierung. Der Trend ist verständlich, da die Chloratome am Gallium für die Rückdonierung geeignete Elektronendichte von diesem abziehen und die Phosphangruppe am Kobalt dessen Akzeptorstärke mindert.

Die Tatsache, daß die CDA für alle Verbindungen interpretierbare Ergebnisse liefert, ist für sich bereits ein Argument, diese Verbindungen als Übergangsmetall←Metall- bzw. Übergangsmetall→Metall-Donor-Akzeptor-Komplexe anzusehen. Frenking et. al. konnten nämlich zeigen, daß die Anwendung der CDA auf durch eine kovalente Bindung verbundene Fragmente zu unphysikalischen Ergebnissen führt.<sup>82</sup> Anhand der in Abschnitt 5.5. zu behandelnden Komplexe wird sich zeigen, daß dies auch für die Anwendung auf Ionenkontaktpaare zutrifft.

Tab.21: Daten der CDA auf BP86-Niveau; 6-31G(d)-Basis an H, B, C, N, O, Al, P; Stuttgart relativistisches ECP mit (31/31/1)-Valenzbasis an Cl<sup>a</sup>, Ga, In, Tl, mit (311111/22111/411)-Basis an Co; ECP von Hay und Wadt mit (441/2111/21)-Valenzbasis an W. Donierung  $A \leftarrow D^b$ , Rückdonierung  $A \rightarrow D^b$ , Abstoßung  $A \leftrightarrow D^b$ , Restterm  $\Delta$ , das Verhältnis von Rückdonierung zu Donierung  $b/d$  und der Betrag des Verhältnisses von Abstoßung zu Donierung  $|r/d|$ .

	$A \leftarrow D^b$	$A \rightarrow D^b$	$A \leftrightarrow D^b$	$\Delta$	$b/d$	$ r/d $
(CO) <sub>5</sub> WBCl(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <b>44</b>	+0.547	+0.173	-0.315	-0.012	0.32	0.58
(CO) <sub>5</sub> WAlCl(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <b>45</b>	+0.503	+0.308	-0.217	+0.062	0.61	0.43
(CO) <sub>5</sub> WGaCl(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <b>46</b>	+0.574	+0.266	-0.272	+0.031	0.46	0.47
(CO) <sub>5</sub> WInCl(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <b>47</b>	+0.527	+0.246	-0.281	+0.039	0.47	0.53
(CO) <sub>5</sub> WTlCl(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <b>48</b>	+0.458	+0.118	-0.182	-0.006	0.26	0.40
(CO) <sub>5</sub> WBCl <b>49</b>	+0.595	+0.419	-0.193	+0.012	0.70	0.32
(CO) <sub>5</sub> WAlCl <b>50</b>	+0.586	+0.297	-0.195	+0.039	0.51	0.33
(CO) <sub>4</sub> CoGaH <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <b>51</b>	+0.471	+0.119	-0.130	-0.036	0.25	0.28
(CO) <sub>4</sub> CoGaCl <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <b>52</b>	+0.521	+0.026	-0.220	-0.028	0.05	0.42
(PH <sub>3</sub> )(CO) <sub>3</sub> CoGaCl <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <b>53</b>	+0.482	-0.002	-0.212	-0.048	0.00	0.44

<sup>a</sup>6-31G(d)-Basis in **51** bis **53**. <sup>b</sup> $A = (CO)_5W, [GaR_2(NH_3)]^+ (R = H, Cl)$ .  $D = XCl(NH_3)_2$ ,  $XCl$  ( $X = B, Al, Ga, In, Tl$ ),  $[L(CO)_3Co]^+$  ( $L = CO, PH_3$ ). Der Akzeptor **A** erscheint in Fettschrift.

Die CDA erlaubt es, festzustellen, welche Molekülorbitale der analysierten Verbindung für die Donierung und Rückdonierung von Bedeutung sind. Im Falle der in diesem Abschnitt untersuchten Komplexe ist es jeweils ein einzelnes Molekülorbital, welches die Wechselwirkung zwischen den Fragmenten dominiert. Für die Komplexe (CO)<sub>5</sub>WGaCl(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **46** und

$(\text{CO})_4\text{CoGaH}_2(\text{NH}_3)$  **51** ist dieses KSO in Abbildung 30 zu sehen. Der optische Eindruck zeigt, daß im Komplex **46** ein auf das Wolfram gerichtetes freies  $\sigma$ -Elektronenpaar entspricht, wie es das Modell eines  $(\text{CO})_5\text{W} \leftarrow \text{GaCl}(\text{NH}_3)_2$  Donor-Akzeptor-Komplexes erwarten läßt. Das dominierende KSO von **51** dagegen ist offenbar ein auf das Gallium ausgerichtetes freies Elektronenpaar des Kobalts in Übereinstimmung mit der  $[(\text{CO})_4\text{Co}]^- \rightarrow [\text{GaH}_2(\text{NH}_3)]^+$  Donor-Akzeptor-Vorstellung.

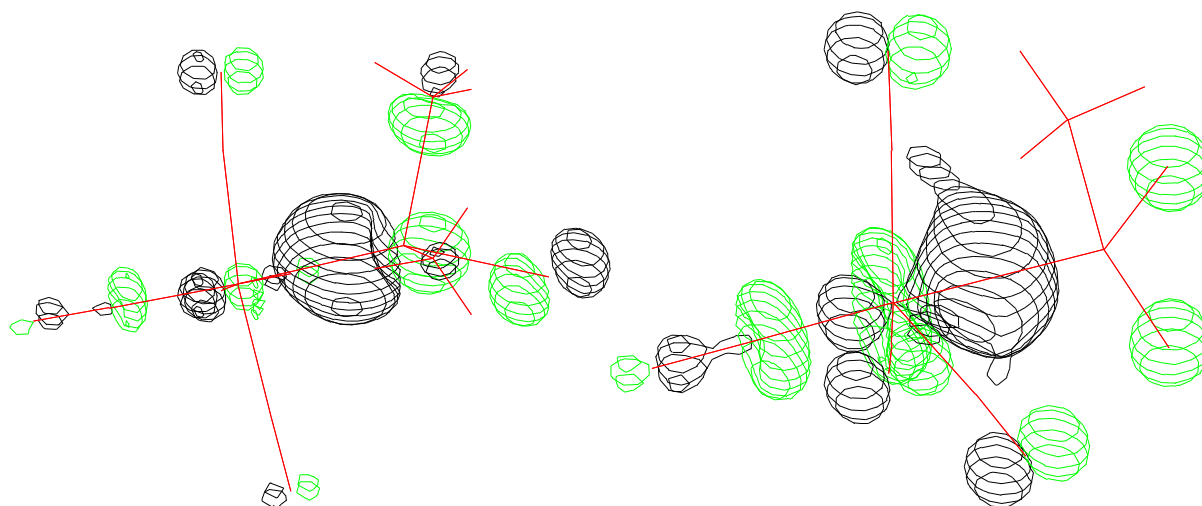


Abb. 30: Links KSO 54 von  $(\text{CO})_5\text{WGaCl}(\text{NH}_3)_2$  **46**. Rechts KSO 42 von  $(\text{CO})_4\text{CoGaH}_2(\text{NH}_3)$  **51**. Nach der CDA sind dies die für die Fragmentwechselwirkungen wichtigsten Orbitale. 6-31G(d)-Basis an H, C, N, O; Stuttgarter relativistisches ECP mit (31/31/1)-Valenzbasis an Cl, mit (311111/22111/411)-Basis an Co; ECP von Hay und Wadt mit (441/2111/21)-Valenzbasis an W.

#### 5.4.7. Zusammenfassung

Die Verbindungen  $(\text{CO})_5\text{W-XCl}(\text{NH}_3)_2$  ( $\text{X} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$ ) werden durch die verwendeten Methoden, soweit ein Vergleich mit experimentellen Daten möglich ist, sowohl strukturell als auch energetisch gut wiedergegeben. Ihre Analyse zeigt, daß sie sich als  $(\text{CO})_5\text{W} \leftarrow \text{XCl}(\text{NH}_3)_2$ -Donor-Akzeptor-Komplexe auffassen lassen, in denen X in der Oxidationsstufe I vorliegt. Diese Ansicht wird insbesondere durch den Vergleich mit den im nächsten Abschnitt vorgestellten Komplexen mit X aus den Gruppen 1 und 2 bestätigt. Die Ammoniakbase am Gruppe 13 Atom X verstärkt dessen Donorfähigkeit durch Promotion eines Teils der dem freien Elektronenpaar von X zugeordneten Elektronendichte in den p-Valenzraum und durch Ausgleich des mit der

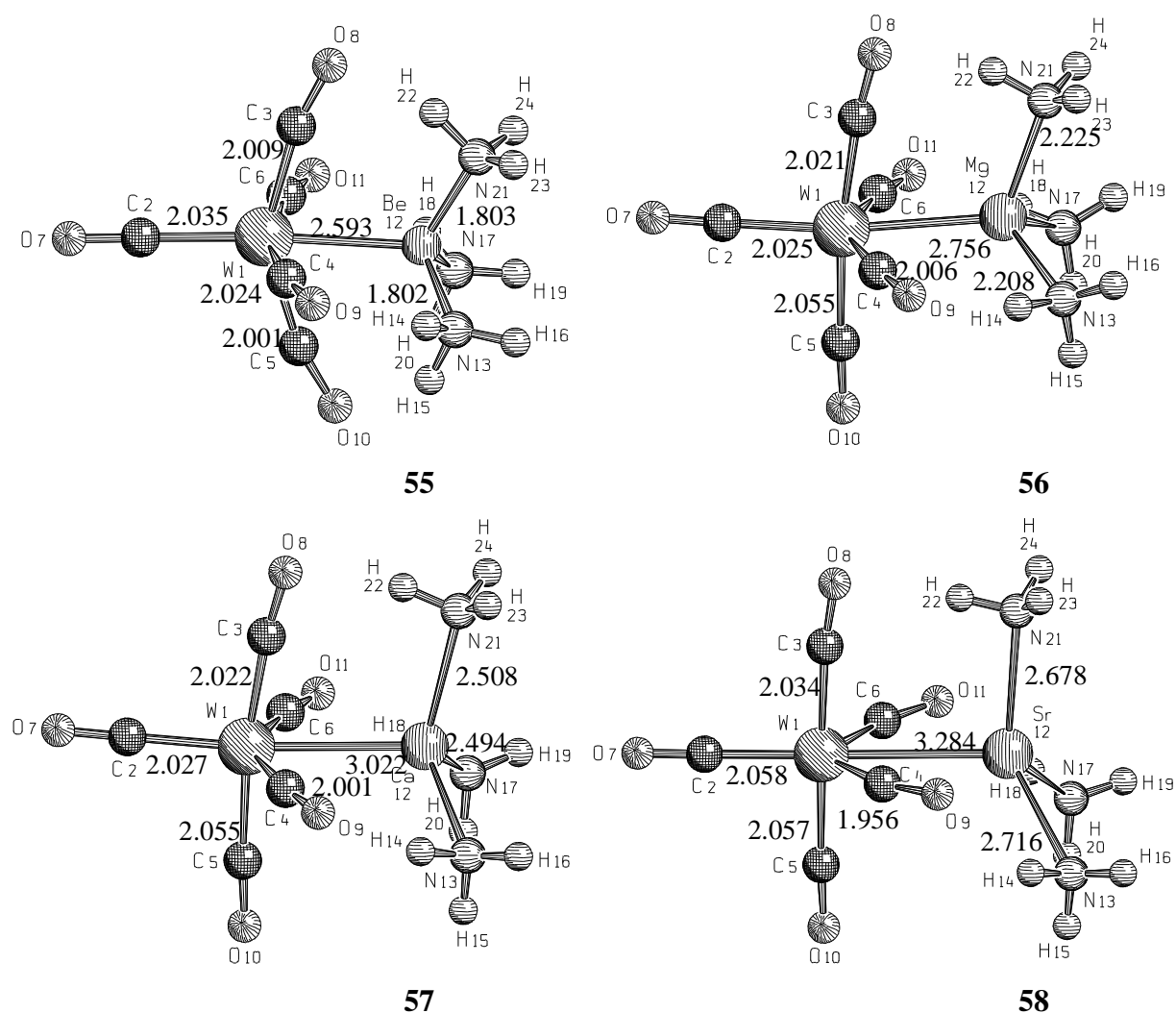
$W \leftarrow X$ -Donorbindung verbundenen Ladungsverlustes von X. Die mit der zunehmenden Stabilität der Oxidationsstufe I ebenfalls zunehmende Stabilität der freien Liganden und deren abnehmende Donorstärke lassen die W-X-Bindung in den höheren Perioden schwächer werden, wobei beim Thallium der Effekt des „inerten Elektronenpaares“ hinzukommt.

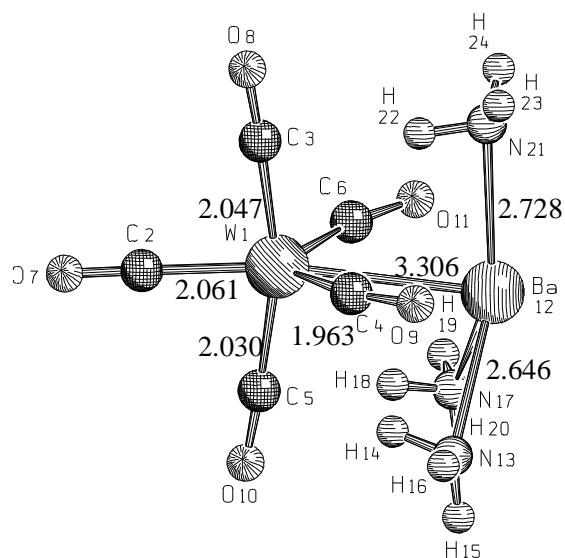
Auch bei den Verbindungen  $L(CO)_3Co-GaR_2(NH_3)$  ( $L=CO, PH_3, R=H, Cl$ ) stimmen die errechneten Trends in Bezug auf die Auswirkung der verschiedenen Liganden L und R mit den experimentellen Befunden überein. Die Reaktionen dieser Verbindungsklasse auf die Ligandenvariationen sind das beste Argument dafür, sie als  $[(CO)_4Co]^- \rightarrow [GaH_2(NH_3)]^+$ -Donor-Akzeptor-Komplexe aufzufassen. Die Analyse ihrer elektronischen Struktur liefert dagegen nicht so eindeutige Ergebnisse wie im Falle der Komplexe  $(CO)_5W-XCl(NH_3)_2$ .

## 5.5 Komplex mit den Liganden $X(NH_3)_3$ ( $X=Be, Mg, Ca, Sr, Ba$ ) und $[X(NH_3)_3]^-$ ( $X=Li, Na, K, Rb, Cs$ )

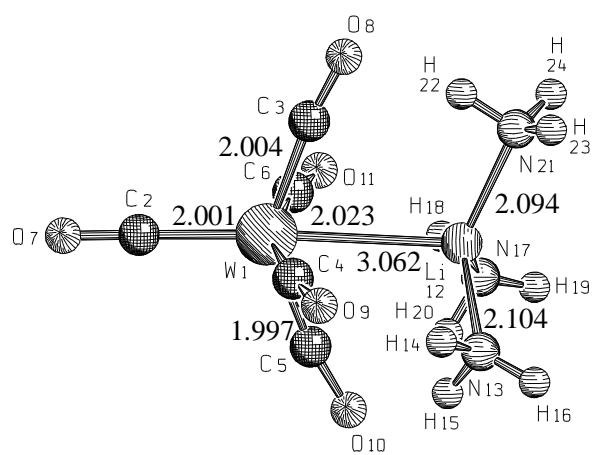
### 5.5.1. Die Geometrien

Abbildung 31 zeigt die BP86-Geometrien der  $(CO)_5WX(NH_3)_3$  ( $X=Be, Mg, Ca, Sr, Ba$ ) und der  $[(CO)_5WX(NH_3)_3]^-$  ( $X=Li, Na, K, Rb, Cs$ ) Komplexe. Alle Komplexe besitzen  $C_{3v}$ -Symmetrie. Es gibt keine experimentellen Daten. In den anionischen Komplexen liegt der Eigenwert des höchsten besetzten Orbitals um einen klaren Betrag über null. Wieder Vergleich mit MP2-Geometrien noch gezeigt wird, hat dies aber keinen Einfluß auf die Zuverlässigkeit der errechneten Geometrien.

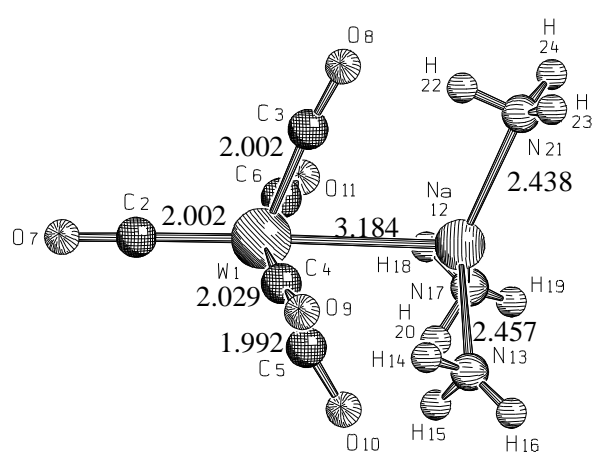




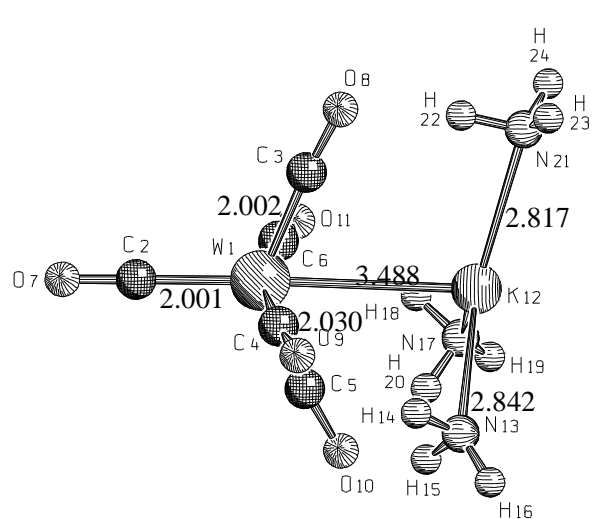
**59**



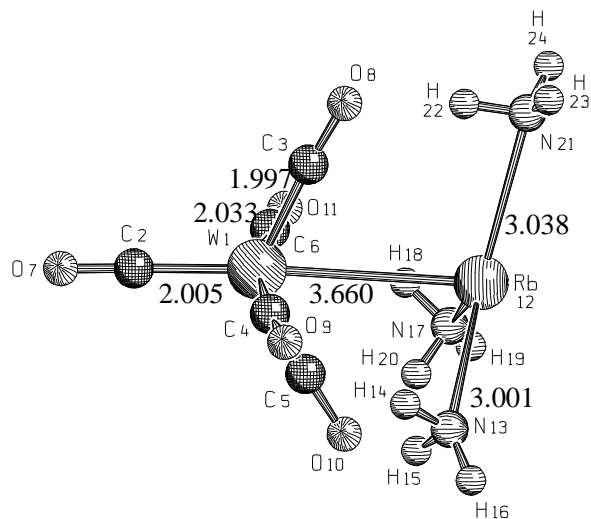
**60**



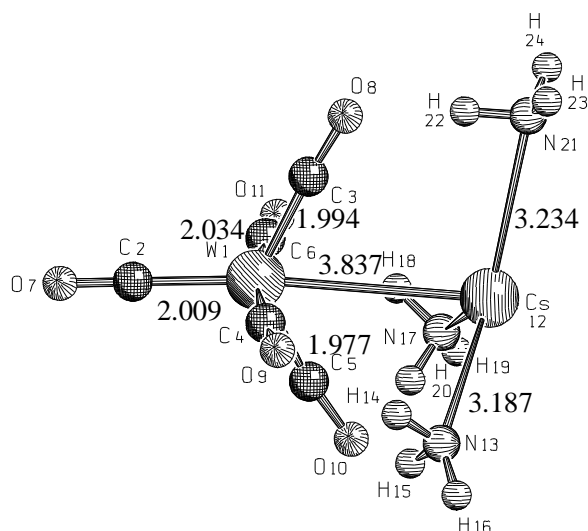
**61**



**62**



**63**



## 64

Abb.31:BP86-GeometrienderKomplexe(CO)<sub>5</sub>WX(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(X=Be,Mg,Ca,Sr,Ba)und[(CO)<sub>5</sub>WX(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>(X=Li,Na,K,Rb,Cs),6-31G(d)-BasisanH,Li,Be,C,N,O,Na,Mg; Stuttgarter relativistische s ECP, Valenzbasis (311/311/1)anK,Rb,Cs,(311/311/32)anCa,Sr,(411/411/32)anBa;ECP vonHayundWadtmit(441/2111/21)-ValenzbasisanW.

Sowohl in den Komplexen mit X aus der Gruppe 2 als auch in den Komplexen mit X aus der Gruppe 1 nimmt die W-X-Bindungslänge in den höheren Perioden zu. Die Zunahme ist gleichmäßiger als bei den Gruppe 14 und 13 Komplexen, was auf den fehlenden Einfluß der ersten Auffüllung einer d- bzw. f-Schale zurückzuführen ist. Lediglich die kleine W-X-Bindungslängenzunahme vom Strontiumkomplex **63** zum Bariumkomplex **64** ist auffällig und könnte ein relativistischer Effekt sein. Innerhalb einer Periode nimmt die W-X-Bindungslänge von links nach rechts ab. Die X-N-Bindungslängen entwickeln sich ähnlich, wobei hier von **63** zu **64** sogar eine Verkürzung zu beobachten ist.

Die Struktur des (CO)<sub>5</sub>W-Fragments in den Gruppe 2 und Gruppe 1 Komplexen unterscheidet sich signifikant von seiner Struktur in den Gruppe 14 und 13 Komplexen. Während sie in den letzteren in einem verzerrten Oktaeder gleicht, entspricht sie einer sterenehereinervonden CO-Liganden gebildeten trigonalen Bipyramide, die durch den [X(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>0/+</sup>-Liganden mehr oder weniger stark verzerrt wird (Abbildung 31 zeigt bei den Komplexen **56** bis **59** die axialen Liganden in der Papierebene, bei den Komplexen **55** und **60** bis **64** dagegen senkrecht dazu). Die geschilderte Struktur ist bei den schwereren Atomen X ausgeprägter und beispielsweise beim Magnesiumkomplex **56** schon optisch gut zu erkennen. Doch auch in den Komplexen mit X aus der ersten Periode, wo durch die kurze W-X-Bindung die vom X(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Liganden ver-

ursache Verzerrung besonders stark ist, ist die trigonale Bipyramide erkennbar. So haben beispielsweise im Lithiumkomplex die „axialen“ CO-Gruppen  $C^{4}O^9$  und  $C^{6}O^{11}$  eine längere C-W-Bindung als die den äquatorialen Positionen zuzuordnenden CO-Gruppen. Der von „äquatorialen“ CO-Gruppen gebildete  $C_3-W-C_5$ -Winkel ist mit  $140.4^\circ$  der trigonalen Bipyramide ( $120^\circ$ ) näher als dem Oktaeder ( $180^\circ$ ).

Es stellt sich nun die Frage, warum das  $(CO)_5W$ -Fragment in den Gruppe 1 und 2 Komplexen gerade diese Struktur aufweist. Die Antwort auf diese Frage ergibt sich aus der Geometrie von  $[(CO)_5W]^{2-}$ . Dieses Anion hat nämlich die Form einer trigonalen Bipyramide.<sup>83</sup> Daraus läßt sich folgern, daß es sich bei den in diesem Abschnitt behandelten Komplexen um Ionenkontaktpaare handelt, also um  $[(CO)_5W]^{2-}[X(NH_3)_3]^{2+}$  mit X aus der Gruppe 2 bzw.  $[(CO)_5W]^{2-}[X(NH_3)_3]^+$  mit X aus der Gruppe 1. Passend dazu wird die Struktur des  $X(NH_3)_3$ -Liganden in den höheren Perioden der Gruppen 1 und 2 zunehmend trigonal planar, wie es für die ihrer Valenzelektronen beraubten Kationen zu erwarten ist.

Zwischen den verschiedenen Gruppe 2 Komplexen gibt es beträchtliche Unterschiede bezüglich der W-C-Bindungslängen der zum  $X(NH_3)_3$ -Liganden trans-ständigen Carbonylgruppen. Vom Berylliumkomplex **55** zum Magnesiumkomplex **56** wird diese zunächst kleiner, analog ihrem Verhalten bei den Gruppe 1 Komplexen. Beim Kalziumkomplex **57** ändert sie sich nicht, doch im Strontiumkomplex **58** und im Bariumkomplex **59** wird die  $W-C_{trans}$ -Bindung wieder deutlich länger. Dies läßt sich folgendermaßen verstehen. Die trans-ständige Carbonylgruppe ist eine der drei „äquatorialen“ Gruppen. Die beiden cis-ständigen „äquatorialen“ Carbonyle bilden in **58** und **59** einen Winkel, der kleiner als  $120^\circ$  ist. Ursache hierfür ist die elektrostatische Anziehung durch das Strontium- bzw. Bariumion in ihrer Nähe, das aufgrund der großen Sr-N- bzw. Ba-N-Bindungslängen wenig abgeschirmt ist. Die Nähe zu dieser positiven Ladung begünstigt die Akkumulation von Elektronendichte an den cis-ständigen Carbonylen und erhöht so ihre Akzeptorstärke, wie sich in den sehr kurzen  $W-C_{\text{äq,cis}}$ -Bindungen zeigt. Dadurch konkurrieren diese stärker mit der unbeeinflussten trans-ständigen Carbonylgruppe, deren Bindung folgerichtig schwächer und länger wird. In den Gruppe 1 Komplexen verändert sich dagegen die Länge der  $W-C_{trans}$ -Bindung sehr wenig, zum Teil weil das Gruppe 1 Kation weniger stark positiv geladen ist.

In Abbildung 32 sind die MP2-Geometrien der Komplexe  $(CO)_5WMg(NH_3)_3$  **56** und  $[(CO)_5Na(NH_3)_3]^-$  **61** zu sehen. Qualitativ sind sie den BP86-Strukturen ähnlich, wobei der Hauptunterschied, wie schon bei den Gruppe 1 und 2 Komplexen, die auf dem MP2-Niveau deutlich kürzere W-X-Bindung ist. Die Tatsache, daß die Geometrie von **61** auf dem BP86-



Niveau nicht anders vom MP2-Niveau abweicht, als die Verbindungen der Fall ist, zeigt, daß die BP86-Elektronendichte trotz des positiven Eigenwertes des HOMO's zuverlässig ist.

es auch bei den anderen verglichenen

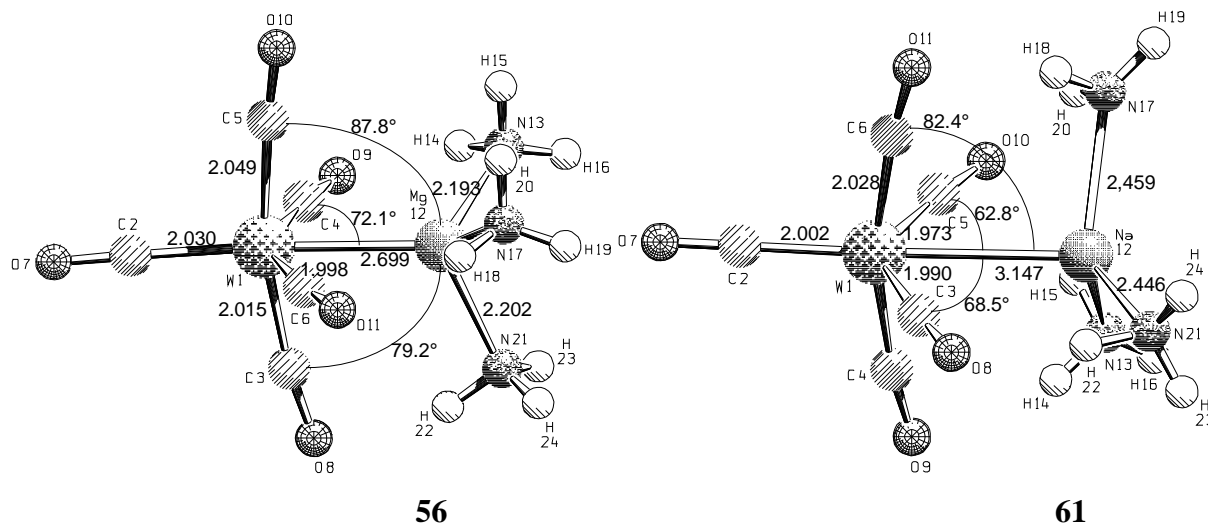


Abb. 32: MP2-Geometrien der Komplexe  $(\text{CO})_5\text{WMg}(\text{NH}_3)_3$  und  $[(\text{CO})_5\text{WNa}(\text{NH}_3)_3]^+$ , 6-31G(d)-Basis an H, C, N, O, Na, Mg; ECP von Hay und Wadt mit (441/2111/21)-Valenzbasis an W.

### 5.5.2. Die basenfreien Verbindungen

Abbildung 33 zeigt die basenfreien Verbindungen  $(\text{CO})_5\text{WX}$  ( $\text{X} = \text{Be}, \text{Mg}$ ) und  $[(\text{CO})_5\text{WX}]^+$  ( $\text{X} = \text{Li}, \text{Na}$ ). Sie haben bis auf die Natriumverbindung **68**  $\text{C}_{4v}$ -Symmetrie.  $[(\text{CO})_5\text{WNa}]^+$  **68** hat nur  $\text{C}_s$ -Symmetrie. Es sind keine experimentellen Daten verfügbar. Problem mit besetzten Orbitalen mit positiven Eigenwert treten nicht auf.

Der auffälligste Unterschied der basenfreien zu den basensubstituierten Verbindungen ist sicherlich, daß erstere wieder die von den Gruppe 14 und 13 Komplexen bekannte oktaedrische Struktur besitzen. Daraus läßt sich schließen, daß hier keine Ionenkontaktpaare vorliegen. Deren Bildung kann offenbarnur erfolgen, wenn das dabei erzeugte Kation  $\text{X}^{2+}$  bzw.  $\text{X}^+$  durch die Ammoniakbasen stabilisiert wird. Es ist aber wahrscheinlich, daß dies nur in der Gasphase der Fall ist, jedoch nicht in Lösung oder im Kristall. Die Gruppe 2 Verbindungen bilden nahezu unverzerrte Oktaeder, während die Gruppe 1 Verbindungen einen deutlichen Regenschirmeffekt zeigen.

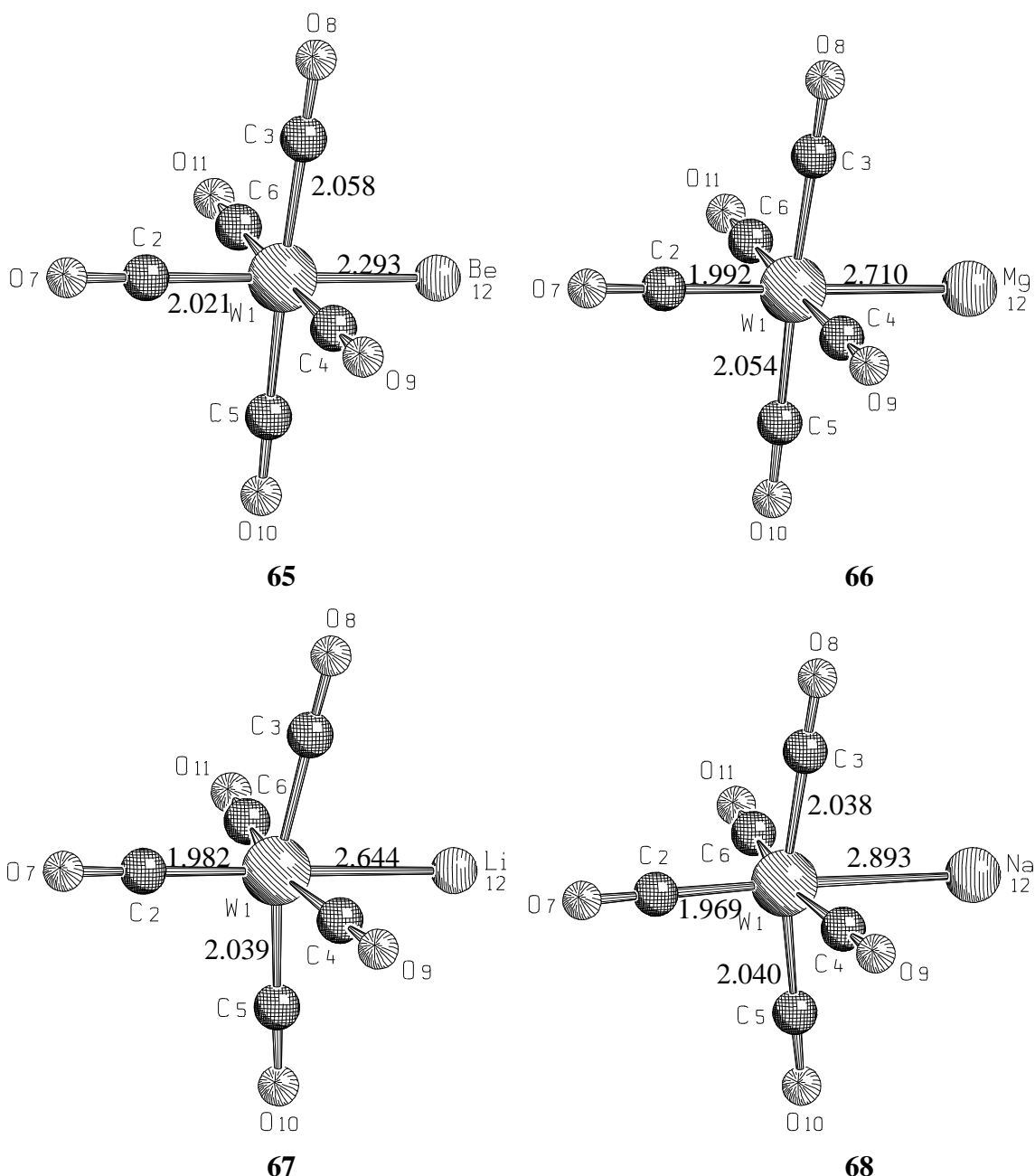


Abb. 33: BP86-Geometrien der Komplexe  $(\text{CO})_5\text{WX}$  ( $\text{X} = \text{Be}, \text{Mg}$ ) und  $[(\text{CO})_5\text{WX}]^+$  ( $\text{X} = \text{Li}, \text{Na}$ ), 6-31G(d)-Basisan Li, Be, C, O, Na, Mg; ECP von Hay und Wadt mit (441/2111/21)-Valenzbasisan W.

Die W-X-Bindungslängen sind in den basenfreien Verbindungen kleiner als in den basensubstituierten Verbindungen. Dieser Unterschied fällt zwischen den beiden Magnesiumkomplexen allerdings vergleichsweise klein aus. Der C-W-Abstand der trans-ständigen CO-Gruppen ist in den basenfreien Verbindungen ebenfalls kleiner. Ein Vergleich der basenfreien Komplexe untereinander zeigt hinsichtlich der W-X-Bindungslängen das erwartete Verhalten. Wenn X aus einer höheren Periode stammt, nimmt die Länge der W-X-Bindung zu. Außerdem ist sie mit X

aus der ersten Gruppe größer als mit X aus der zweiten Gruppe. Die C-W-Bindung der trans-ständigen CO-Gruppe verhält sich genau entgegengesetzt.

ten Gruppe. Die C-W-Bindung der trans-

### 5.5.3. Die Dissoziationsenergien

Abbildung 34 zeigt die Geometrie der ungebundenen  $[X(NH_3)_3]^-$  ( $X=Li, Na$ ) Fragmente. Alle Fragmente haben  $C_{3v}$ -Symmetrie. Die Fragmente mit  $X=K, Rb, Cs, Ba$  erreichten keine Geometrie konvergenz. Sowohl die Gruppe 2 als auch die Gruppe 1 Fragmente bilden zwei verschiedene Strukturtypen. Stammt X aus den niedrigeren Perioden, dann ist eine trigonale Pyramide bekannt. Es ist anzunehmen, daß das freie Elektronenpaar hier die vierte Position eines Tetraeders einnimmt. Dieser Strukturtyp findet sich bei den Gruppe 2 Liganden für  $X=Be$  und  $Mg$ .

$X(NH_3)_3$  ( $X=Be, Mg, Ca, Sr, Ba$ ) und

$s$ -Symmetrie. Die Fragmente mit

enz.

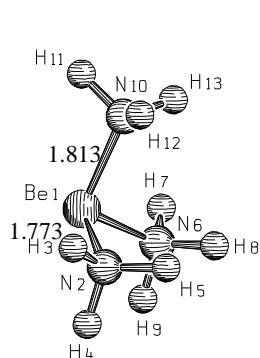
bilden zwei verschiedene Strukturtypen.

steht dies schon von den Gruppe 13 und

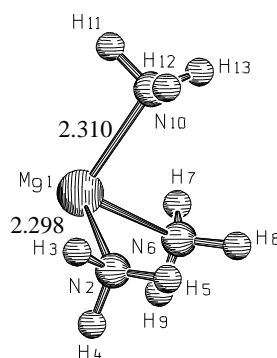
zunehmen, daß das freie Elektronenpaar

Dadurch ist die Struktur eines Donorliganden

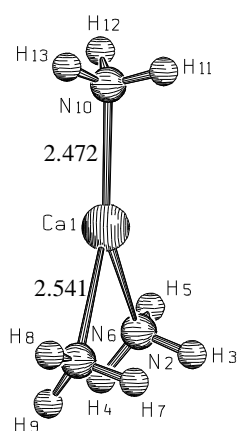
der Gruppe 1 Liganden für  $X=Li$  und bei



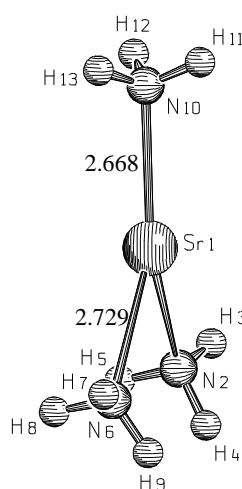
69



70



71



72

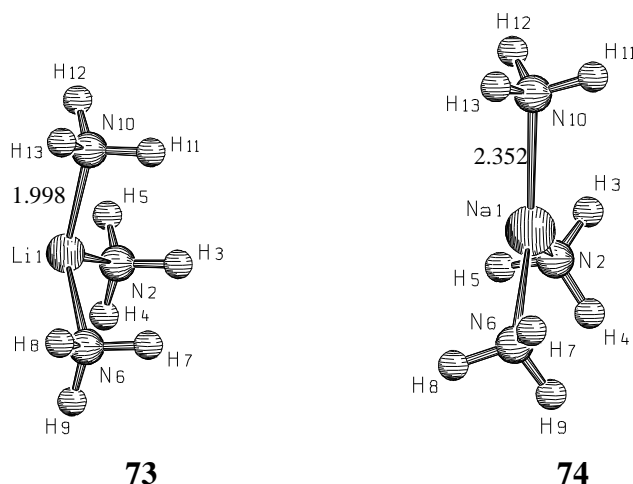


Abb. 34: BP86-Geometrienderfreien Fragmente  $X(\text{NH}_3)_3$  ( $X = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) und  $[X(\text{NH}_3)_3]^-$  ( $X = \text{Li}, \text{Na}$ ), 6-31G(d)-Basis an H, Li, Be, N, Na, Mg; Stuttgarter relativistisches ECP, Valenzbasis (311/311/32) an Ca, Sr, (411/411/32) an Ba.

Stammt X dagegen aus einer höheren Periode, so hat sein freies Elektronenpaar kaum noch Einfluß auf die Struktur, und die  $\text{NH}_3$ -Substituenten ordnen sich trigonal planar um X an. Es ist anzunehmen, daß in diesem Fall das freie Elektronenpaar überwiegend s-Charakter besitzt. Daher wird diese Struktur von den schwereren Elementen X bevorzugt, bei denen die Trennung von s- und p-Valenzraum stärker ausgeprägt ist.

Tabelle 22 zeigt die Dissoziationsenergien der Komplexe  $(\text{CO})_5\text{WX}(\text{NH}_3)_3$  und  $[(\text{CO})_5\text{WX}(\text{NH}_3)_3]^-$  in  $(\text{CO})_5\text{W}$ - und  $X(\text{NH}_3)_3$ - bzw.  $[X(\text{NH}_3)_3]^-$ -Fragmente, sowie der Komplexe  $(\text{CO})_5\text{WX}$  und  $[(\text{CO})_5\text{WX}]^-$  in  $(\text{CO})_5\text{W}$ - und X- bzw.  $X^-$ -Fragmente. Es ist anzumerken, daß diese Dissoziationsenergien ohne diffuse Basisfunktionen an den Atomen X berechnet wurden. Dies führt bei den anionischen Komplexen zu Fehlern, insbesondere im Falle der ein nacktes Anion bildenden Komplexe  $[(\text{CO})_5\text{WX}]^-$ . Auf MP2-Niveau ist der Fehler für die basis-substituierten Komplexe aber nur 4 kcal/mol, was angesichts der hohen Dissoziationsenergien akzeptabel ist. Des Weiteren tritt in den anionischen Fragmenten auch das Problem der positiven Eigenwerte der HOMO's wieder auf. Im Fall der nackten Anionen sind diese Eigenwerte bereits relativ hoch.

Die berechneten Dissoziationsenergien beziehen sich also auf die Bildung eines neutralen  $(\text{CO})_5\text{W}$ -Fragments, analog den Dissoziationsenergien für die Gruppe 14 und 13 Komplexe. Die Analyse der Geometrien der Gruppe 2 und 1 Komplexe zeigt jedoch, daß diese bei der Dissoziation in Lösung ein anionisches  $[(\text{CO})_5\text{W}]^{2-}$ -Fragment bildeten. Zwar wird das in der hier untersuchten Gasphase nicht der Fall sein, es bedeutet aber, daß die berechneten Energie-

bilanzen den ungünstigen Elektronentransfer von  $[(\text{CO})_5\text{W}]^{2-}$  nach  $[\text{X}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$  bzw.  $[\text{X}(\text{NH}_3)_3]^+$  enthalten und dadurch erhöht werden. Diese Argumentation gilt nicht für die basenfreien Komplexe  $(\text{CO})_5\text{WX}$  und  $[(\text{CO})_5\text{WX}]^-$ , da hier vermutlich in der Gasphase kein Ionenpaar vorliegt.

Tab. 22: Energiebilanz der Dissoziation in  $(\text{CO})_5\text{W}$  und  $\text{X}(\text{NH}_3)_3$ ,  $[\text{X}(\text{NH}_3)_3]^+$ ,  $\text{X}, \text{X}^-$  ( $\text{X} = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Li}, \text{Na}$ ) in kcal/mol auf BP86-Niveau  $E_{\text{diss,BP86}}$  und MP2-Niveau  $E_{\text{diss,MP2}}$ ,  $E_{\text{diss,MP2}}^a$ ; 6-31G(d)-Basis an H, Li, Be, C, N, O, Na, Mg; Stuttgarter relativistisches ECP, Valenzbasis (311/311/32) an Ca, Sr; ECP von Hay und Wadt mit (441/2111/21)-Valenzbasis an W.

	$E_{\text{diss,BP86}}$	$E_{\text{diss,MP2}}$	$E_{\text{diss,MP2}}^a$
$(\text{CO})_5\text{WBe}(\text{NH}_3)_3$ <b>55</b>	118.6		
$(\text{CO})_5\text{WMg}(\text{NH}_3)_3$ <b>56</b>	87.3	114.0	
$(\text{CO})_5\text{WCa}(\text{NH}_3)_3$ <b>57</b>	99.3		
$(\text{CO})_5\text{WSr}(\text{NH}_3)_3$ <b>58</b>	99.2		
$[(\text{CO})_5\text{WLi}(\text{NH}_3)_3]^-$ <b>60</b>	122.2		
$[(\text{CO})_5\text{WNa}(\text{NH}_3)_3]^-$ <b>61</b>	100.3	126.4	122.4
$(\text{CO})_5\text{WBe}$ <b>65</b>	37.5		
$(\text{CO})_5\text{WMg}$ <b>66</b>	28.0		
$[(\text{CO})_5\text{WLi}]^-$ <b>67</b>	81.5		
$[(\text{CO})_5\text{WNa}]^-$ <b>68</b>	51.8		

<sup>a</sup> mit 6-31+G(d)-Basis an Na

Die Dissoziationsenergien der basensubstituierten Komplexe nehmen von der Beryllium- bzw. Lithiumverbindung zur Magnesium- bzw. Natriumverbindung ab. Die Ursache hierfür ist der größer werdende W-X-Abstand. Setzt man voraus, daß es sich bei den diskutierten Verbindungen tatsächlich um Ionenpaare handelt, so ist ihre Bindungsenergie vorwiegend elektrostatisch. Elektrostatische Wechselwirkungen nehmen mit der Entfernung ab, wodurch die Dissoziationsenergie kleiner wird. Bei den Gruppe 2 Komplexen nimmt die Dissoziationsenergie aber von der Magnesiumverbindung zur Kalziumverbindung wieder zu. Hier kommt zum Tragen, daß die Elemente aus den höheren Perioden kleinere Ionisierungsenergien besitzen. Dadurch wird der Elektronentransfer von  $[(\text{CO})_5\text{W}]^{2-}$  nach  $[\text{X}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$  erschwert, d.h., die neu-

tralen Fragmente werden ungünstiger. Das wiederum erhöht die berechneten Dissoziationsenergien.

Die basenfreien Komplexe besitzen wesentlich kleinere Dissoziationsenergien als die basensubstituierten Verbindungen. Sie sind auf der einen Seite nicht in der Lage, ein echtes Ionenpaar zuzubilden, wie ihre Geometrie deutlich macht. Auf der anderen Seite ist die von ihnen gebildete Bindung, sei sie nun kovalent oder eine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung, offenbar nicht so effektiv wie eine ionische Bindung.

#### 5.5.4. NBO-Analyse

Tabelle 23 zeigt die Resultate der NBO-Analyse auf BP86-Niveau.

Tab. 23: Daten der NBO-Analyse auf BP86-Niveau; 6-31 G(d)-Basis an H, Li, Be, C, N, O, Na, Mg; Stuttgarter relativistische s ECP, Valenzbasis (311/311/1) an K, Rb, Cs, (311/311/32) an Ca, Sr, (411/411/32) an Ba; ECP von Hay und Wadt mit (441/2111/21)-Valenzbasis an W. NPAPartialladungen des Wolframatoms  $q(W)$ , des Fragmentes  $(CO)_5W$   $q((CO)_5W)$  und des Atoms  $X^a$   $q(X^a)$ . Wiberg'scher Bindungsindex zwischen W und  $X^a$   $P(W-X^a)$ .

	$q(W)$	$q((CO)_5W)$	$q(X^a)$	$P(W-X^a)$
$(CO)_5WBe(NH_3)_3$ <b>55</b>	-0.62	-1.48	+1.41	0.15
$(CO)_5WMg(NH_3)_3$ <b>56</b>	-0.64	-1.54	+1.48	0.14
$(CO)_5WCa(NH_3)_3$ <b>57</b>	-0.55	-1.60	+1.56	0.15
$(CO)_5WSr(NH_3)_3$ <b>58</b>	-0.33	-1.75	+1.69	0.08
$(CO)_5WBa(NH_3)_3$ <b>58</b>	-0.35	-1.73	+1.76	0.13
$[(CO)_5WLi(NH_3)_3]^-$ <b>60</b>	-0.38	-1.78	+0.78	0.02
$[(CO)_5WNa(NH_3)_3]^-$ <b>61</b>	-0.38	-1.79	+0.80	0.03
$[(CO)_5WK(NH_3)_3]^-$ <b>62</b>	-0.39	-1.88	+0.99	0.01
$[(CO)_5WRb(NH_3)_3]^-$ <b>63</b>	-0.38	-1.88	+0.98	0.01
$[(CO)_5WCs(NH_3)_3]^-$ <b>64</b>	-0.37	-1.87	+0.97	0.02
$(CO)_5WBe$ <b>65</b>	-1.01	-0.67	+0.67	0.51
$(CO)_5WMg$ <b>66</b>	-0.81	-0.60	+0.60	0.39
$[(CO)_5WLi]^-$ <b>67</b>	-0.64	-1.36	+0.36	0.23
$[(CO)_5WNa]^-$ <b>68</b>	-0.62	-1.09	+0.09	0.28

<sup>a</sup>X=Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Na, K, Rb, Cs.

Die Interpretation der geometrischen und energetischen Daten der basensubstituierten Komplexe führt zu dem Schluß, daß diese Verbindungen als  $[(\text{CO})_5\text{W}]^{2-}[\text{X}(\text{NH}_3)_3]^{2+/+}$  ( $\text{X} = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) Ionenkontaktpaare aufzufassen sind. Diese Ansicht wird auch von ihren NBO-Daten bestätigt. Die Ladung des  $(\text{CO})_5\text{W}$ -Fragments der Gruppe 2 Komplexe beträgt mindestens -1.48. Das ist bedeutend mehr, als die höchste bei den Gruppe 13 Komplexen gefundene  $(\text{CO})_5\text{W}$ -Ladung von -0.89 beim Aluminiumkomplex **45**. Für  $\text{X}$  aus den höheren Perioden nimmt diese Ladung weiter zu. Die  $(\text{CO})_5\text{W}$ -Ladung in den Gruppe 1 Komplexen ist noch einmal höher und erreicht im Rubidiumkomplex **64** mit -1.88 fast den Idealwert von -2. Die Zunahme der Ladung des  $(\text{CO})_5\text{W}$ -Fragments mit der Periode von  $\text{X}$  ergibt sich aus dessen sinkender Elektronegativität und Ionisierungsenergie. Die höhere  $(\text{CO})_5\text{W}$ -Ladung in den Gruppe 1 Komplexen beruht neben den gleichen Effekten auch darauf, daß zum Erreichender Ladung -2 hiernur eine einfache Ionisierung des Atoms  $\text{X}$  erfolgen muß.

Ein weiterer Hinweis auf die ionische Struktur der hier untersuchten Verbindungen ist die W-X-Bindungsordnung nach Wiberg. In den Gruppe 2 Komplexen beträgt sie nur rund ein Drittel der von den Gruppe 13 Komplexen bekannten Werte. In den Gruppe 1 Komplexen ist sie nahezu gleich null.

Ein anderes Bild ergibt sich für die basenfreien Komplexe  $[(\text{CO})_5\text{WX}]^{0/-}$  ( $\text{X} = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Li}, \text{Na}$ ). In den Komplexen mit  $\text{X}$  aus der Gruppe 2 ist die zum  $(\text{CO})_5\text{W}$ -Fragment übertragene Ladung in etwa so hoch wie in den Gruppe 13 Komplexen. In den Gruppe 1 Komplexen ist die übertragene Ladung größer, erreicht aber bei weitem nicht die von den basensubstituierten Komplexen bekannten Werte. Außerdem sind die W-X-Bindungsordnungen in den basenfreien Komplexen größer als in den basensubstituierten Verbindungen. In Übereinstimmung mit ihrer Struktur zeigt also auch die NBO-Analyse, daß die nicht durch Ammoniakgruppen substituierten Verbindungen nicht als Ionenpaare verstanden werden können. Die gefundenen Ladungen suggerieren statt dessen, die Gruppe 2 Verbindungen als  $(\text{CO})_5\text{W} \leftarrow \text{X}$ -Donor-Akzeptor-Komplexe und die Gruppe 1 Verbindungen aufgrund der hohen Ladung des  $(\text{CO})_5\text{W}$ -Fragments als  $[(\text{CO})_5\text{W}]^{2-} \rightarrow \text{X}^+$ -Donor-Akzeptor-Komplexe aufzufassen. Es ist jedoch wichtig, sich zu verdeutlichen, daß diese Vorstellung nur in der Gasphase von Bedeutung ist. Es ist äußerst wahrscheinlich, daß die Funktion der Ammoniakgruppen bei der Ionenpaarbildung auch von Nachbarn im Kristall oder von Lösungsmittelmolekülen übernommen werden kann.

Es stellt sich die Frage, was die Rolle der Basen in den Gruppe 2 und 1 Komplexen überhaupt ist. In den Gruppe 14 und 13 Komplexen haben die Basen einen Ladungsausgleich für das Atom  $\text{X}$  geschaffen und dessen freies Elektronenpaar durch teilweise Promotion in den p-

Valenzraumaktiviert. Letzteres ist aufgrund des  $X$  fehlenden Elektronenpaares in den ionischen Gruppe 1 und 2 Verbindungen nicht möglich. Die Basis  $n$  gleichen aber auch die Ladung des Atoms  $X$  nicht aus. Die NBO zeigt, daß die positive Ladung des Atoms  $X$  in den basensubstituierten Verbindungen ungefähr so hoch ist, wie die zum  $(CO)_5W$ -Fragment transferierte Ladung (in den Gruppe 1 Komplexen muß die negative Gesamtladung berücksichtigt werden). Die Funktion der Ammoniakgruppen besteht also ausschließlich in der elektrostatischen Wechselwirkung der freien Elektronenpaare der Stickstoffatome mit dem Kation  $X$ .

### 5.5.5. Die CDA

Tabelle 24 zeigt die Resultate der CDA auf BP86-Niveau. Dabei wurden die  $(CO)_5WX(NH_3)_3$ - ( $X=Be, Mg, Ca, Sr$ ) Komplexe in neutrale  $(CO)_5W$ - und  $X(NH_3)_3$ -Fragmente unterteilt, wobei das  $X(NH_3)_3$ -Fragment als Donor fungiert. Die  $[(CO)_5WX(NH_3)_3]^-$  ( $X=Li, Na, K, Rb, Cs$ ) Komplexe wurden in ein neutrales  $(CO)_5W$ - und ein anionisches  $[X(NH_3)_3]^-$ -Fragment unterteilt, wobei letzteres das Donorfragment ist.

Tab. 24 Daten der CDA auf BP86-Niveau; 6-31G(d)-Basis an H, Li, Be, C, N, O, Na, Mg; Stuttgarter relativistisches ECP, Valenzbasis (311/311/1) an K, Rb, Cs, (311/311/32) an Ca, Sr; ECP von Hay und Wadt mit (441/2111/21)-Valenzbasis an W. Donierung  $A \leftarrow D^a$ , Rückdonierung  $A \rightarrow D^a$ , Abstoßung  $A \leftrightarrow D^a$ , Restterm  $\Delta$ , das Verhältnis von Rückdonierung zu Donierung  $b/d$ , Betrag des Verhältnisses von Abstoßung zu Donierung  $|r/d|$ .

	$A \leftarrow D^b$	$A \rightarrow D^b$	$A \leftrightarrow D^b$	$\Delta$	$b/d$	$ r/d $
$(CO)_5WBe(NH_3)_3$ <b>55</b>	+0.272	+0.378	-0.152	+0.192	1.39	0.56
$(CO)_5WMg(NH_3)_3$ <b>56</b>	+0.172	+0.475	-0.147	+0.224	2.76	0.85
$(CO)_5WCa(NH_3)_3$ <b>57</b>	+0.053	+0.496	-0.083	+0.106	9.36	1.57
$(CO)_5WSr(NH_3)_3$ <b>58</b>	-0.065	+0.542	-0.116	+0.034	-	-
$[(CO)_5WLi(NH_3)_3]^-$ <b>60</b>	-0.139	+0.414	-0.099	+0.149	-	-
$[(CO)_5WNa(NH_3)_3]^-$ <b>61</b>	-0.072	+0.457	-0.056	+0.081	-	-
$[(CO)_5WK(NH_3)_3]^-$ <b>62</b>	-0.027	+0.318	-0.080	+0.001	-	-
$[(CO)_5WRb(NH_3)_3]^-$ <b>63</b>	-0.018	+0.328	-0.087	+0.022	-	-
$[(CO)_5WCs(NH_3)_3]^-$ <b>64</b>	-0.036	+0.348	-0.106	+0.051	-	-

<sup>a</sup>  $A=(CO)_5W$ ,  $D=X(NH_3)_3$  ( $X=Be, Mg, Ca, Sr$ ),  $[X(NH_3)_3]^-$  ( $X=Li, Na, K, Rb, Cs$ ). Der Akzeptor  $A$  erscheint in Fettschrift.



Betrachtet man die CDA-Ergebnisse, so stellt man fest, daß eine Reihe der untersuchten Verbindungen negative Werte für die Donierung aufweisen. Das ist kein physikalisch sinnvolles Resultat. Außerdem gibt sich manchmal ein hoher Wert für den Restterm  $\Delta$ , der die Wechselwirkungen zwischen virtuellen Fragmentorbitalen beschreibt. Nach der Definition sollte dieser Term null sein, und er ist in gewöhnlichen Donor-Akzeptor-Komplexen auch nicht sehr verschieden von null. Diese Ergebnisse lassen nur einen Schluß zu. Die untersuchten Verbindungen können nicht als Donor-Akzeptor-Komplexe der gewählten Fragmente aufgefaßt werden. Dieses Ergebnis bestätigt die Analyse ihrer elektronischen Struktur mit Hilfe der NBO. Allerdings bleibt ein Einwand zu berücksichtigen. In den besonders ionischen Komplexen **62** bis **64** ist die negative Donierung klein und könnte als eine Donierung von null interpretiert werden. Der Restterm in diesen Verbindungen ist ebenfalls klein und daher kein Grund, die Gültigkeit der ermittelten Werte anzuzweifeln. Angesichts der nach der NBO geringen Wechselwirkung zwischen den Fragmenten dieser Komplexe handelt es sich hier jedoch wahrscheinlich um ein stark durch schwer interpretierbare, kleine Orbitalbeiträge beeinflusstes Ergebnis. Dafür spricht, daß z.B. die hohe Rückdonierung des Kaliumkomplexes **62** keinen einzelnen Orbitalbeitrag größer als 0.05 aufweist, sondern durch die Aufaddition einer Vielzahl von sehr kleinen positiven Beiträgen zustandekommt.

### 5.5.6. Zusammenfassung

Die Komplexe  $(\text{CO})_5\text{WX}(\text{NH}_3)_3$  ( $\text{X} = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) und  $[(\text{CO})_5\text{WX}(\text{NH}_3)_3]^-$  ( $\text{X} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) lassen sich eindeutig als Ionenkontaktpaare zwischen einem anionischen  $[(\text{CO})_5\text{W}]^{2-}$ - und einem kationischen  $[\text{X}(\text{NH}_3)_3]^{2+/+}$ -Fragment klassifizieren. Dies zeigen die Ausbildung der trigonalbipyramidalen Struktur des freien  $[(\text{CO})_5\text{W}]^{2-}$ -Fragments in den Komplexgeometrien, die hohe Ladung der Fragmente und die geringe kovalente Bindungsordnung zwischen ihnen, sowie die Unmöglichkeit, sie mittels der CDA als Donor-Akzeptor-Komplexe zu beschreiben. Die beschriebenen ionischen Eigenschaften werden mit sinkender Elektronegativität und Ionisierungsenergie von X ausgeprägter. Daher sind die Komplexe mit X aus den höheren Perioden ebenso stärker ionisch wie die Komplexe mit X aus der Gruppe 1 im Vergleich zu denjenigen mit X aus der Gruppe 2. Die ihrer Ionizität zuzuordnenden Eigenschaften unterscheiden die hier diskutierten Verbindungen wesentlich von den Gruppe 13 Komplexen  $(\text{CO})_5\text{WXCl}(\text{NH}_3)_2$  ( $\text{X} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$ ), deren Einstufung als Donor-Akzeptor-Komplexe damit bestätigt wird. Abbildung 35 zeigt zum Vergleich noch einmal die Entwicklung der zum

$(\text{CO})_5\text{W}$ -Fragment donierten Ladung für alle untersuchten donorstabilisierten Komplexe in Abhängigkeit von X.

Die basenfreien Verbindungen  $(\text{CO})_5\text{WX}$  ( $\text{X} = \text{Be}, \text{Mg}$ ) und  $[(\text{CO})_5\text{WX}]^-$  ( $\text{X} = \text{Li}, \text{Na}$ ) lassen sich zwar als Donor-Akzeptor-Komplexe verstehen, jedoch ist die Wahrscheinlichkeit sehr groß, daß dies nur in der Gasphase zutrifft. Die Funktion der  $\text{NH}_3$ -Basen bei der Ausbildung der Ionenpaare besteht lediglich in einer elektrostatischen Stabilisierung der Ladung an X. Diese Wirkung kann mit Sicherheit auch von Lösungsmittelmolekülen oder Nachbarn in einem Kristallgitter ausgeübt werden.

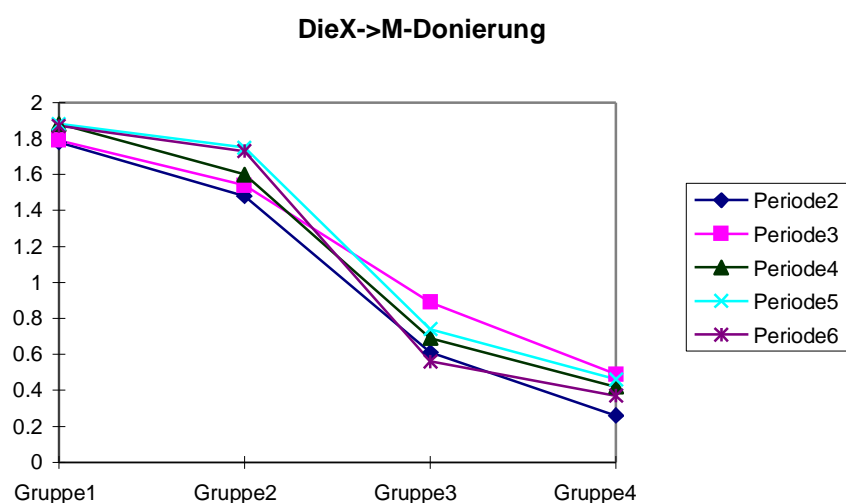


Abb. 35: Die Ladung des  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragmentes in den donorstabilisierten Komplexen in Abhängigkeit von Gruppe und Periode des Atoms X. BP86-Niveau, Basis wie in Tabellen 17, 20, 23.

## 5.6 Der Regenschirmeffekt

Wie erwähnt, bezeichnet man als Regenschirmeffekt die Biegung der cis-ständigen Carbonylgruppen eines Metallcarbonyls zu einem Liganden. Eine Auffälligkeit bezüglich dieser Strukturanomalie ist, daß sie beispielsweise in dem ammoniaksubstituierten Komplex  $(\text{CO})_5\text{WAlCl}(\text{NH}_3)_2$  **45** auftritt, nicht aber in der entsprechenden basenfreien Verbindung  $(\text{CO})_5\text{WAlCl}$  **50**. Dazu würde die Erklärung passen, daß der Regenschirmeffekt auf agostische Wechselwirkungen zwischen den Carbonyl- und den  $\text{NH}_3$ -Gruppen zurückzuführen ist. Abbildung 36 zeigt jedoch die Verbindung  $[(\text{CO})_5\text{WH}]^-$  **75**, in der es keine agostischen Wechselwirkungen zwischen den Carbonylgruppen und dem Liganden geben kann. Dennoch ist ein deutlicher Regenschirmeffekt zu sehen. Warum tritt dieser dann nicht mit  $\text{AlCl}$  als Ligand auf? Die leeren np-Orbitale des Aluminiums in  $\text{AlCl}$  eignen sich sehr gut als Akzeptoren für die Rückdonierung von Elektronendichte von Wolfram. Die beste Überlappung für diese Rückdonierung wird erzielt, wenn die donierenden Orbitale am Wolframatom und die akzeptierenden Orbitale am Aluminiumatom parallel ausgerichtet sind. Das ist im Komplex  $(\text{CO})_5\text{WAlCl}$  **50** der Fall. Die Liganden  $\text{H}^-$  und  $\text{AlCl}(\text{NH}_3)_2$  haben dagegen keine für den Empfang der Rückdonierung geeigneten Orbitale. Im  $\text{H}^-$  sind solche Orbitale nicht vorhanden, und im  $\text{AlCl}(\text{NH}_3)_2$ -Liganden werden sie durch die Ammoniakbasen besetzt.

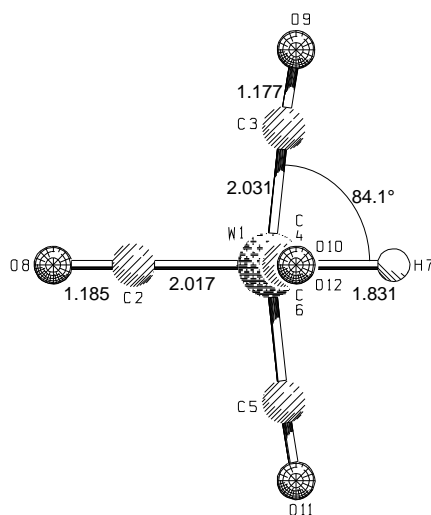


Abb. 36: MP2-Geometrie von  $[(\text{CO})_5\text{WH}]^-$ , 6-31G(d)-Basis an H, C, O; ECP von Hay und Wadt mit (441/2111/21)-Valenzbasis an W.

Die Möglichkeit zur Rückbindung ist also der Faktor, der den Regenschirmeffekt in  $(\text{CO})_5\text{WAlCl}$  **50** verhindert. Doch was verursacht ihn in den anderen Komplexen? Um diese

Frage zu beantworten, müssen die Strukturen der ionischen Verbindungen aus Abschnitt 5.5. berücksichtigt werden.

Es wurde bereits festgestellt, daß das Anion  $[(\text{CO})_5\text{W}]^{2-}$  trigonalbipyramidal gebaut ist. Daraus läßt sich, wie gesagt, schlußfolgern, daß der kleine C-W-C-Winkel zweier der cis-ständigen Carbonylgruppen in den ionischen Verbindungen auf die konservierende Kraft dieser Struktur zurückzuführen ist, in der die entsprechenden Carbonylgruppen äquatoriale Positionen einnehmen. Allerdings weisen auch die beiden „axialen“ cis-ständigen Carbonylgruppen in den ionischen Verbindungen eine leichte Neigung zum Metall-Liganden auf. Eine mögliche Erklärung hierfür ist der sterische Druck des trans-ständigen CO-Liganden. Dieser besitzt ein räumlich anspruchsvolles  $\pi$ -System und ist wesentlich enger an das Wolframatom gebunden als das gegenüberliegende Metallatom. Damit ist die Situation in den ionischen Komplexen geklärt. Komplizierter ist die Erklärung des Regenschirmeffektes in den Donor-Akzeptor-Komplexen der Gruppe 13 Metalle. Das neutrale  $(\text{CO})_5\text{W}$ -Molekül ist eine quadratische Pyramide.<sup>82a)</sup> Wenn nun durch einen Donor dem  $(\text{CO})_5\text{W}$ -Fragment Ladung zugeführt wird, sollte dieses langsam zur bipyramidalen Struktur von  $[(\text{CO})_5\text{W}]^{2-}$  übergehen. Wie gezeigt, geschieht dies aber erst in ionischen Strukturen, während z.B.  $[(\text{CO})_5\text{WH}]^-$  **75** einem verzerrten Oktaeder gleicht. Offensichtlich führt der Ladungstransfer zum  $(\text{CO})_5\text{W}$ -Fragment zunächst nur dazu, daß dessen Struktur weicher, also seine Potentialhyperfläche flacher wird, bis dann in den ionischen Verbindungen die trigonalbipyramidale Form vorherrschend wird. Die flacher werdende Potentialhyperfläche des  $(\text{CO})_5\text{W}$ -Fragmentes erlaubt es den cis-ständigen Liganden, dem sterischen Druck des trans-ständigen Carbonyls auszuweichen und sich zum Metallliganden zu biegen. Die treibende Kraft des Regenschirmeffektes ist demnach die zum Wolframatom transferierte Ladung.

## 6. ZUSAMMENFASSUNG

Diese Dissertation gibt einen Überblick über unsere Arbeiten zur Bindung zwischen Metallen und Elementen der ersten vier Hauptgruppen. Am Anfang stand die Untersuchung der elektronischen Struktur und aromatischen Eigenschaften der Arduengo-Carbene und der analogen Silylene und Germylene. Das  $\pi$ -System der Carbene ist entscheidend für die Eigenschaften ihrer im Anschluß untersuchten Komplexe mit Metallen der Kupfergruppe verantwortlich. Diese zeichnen sich nämlich durch eine große Ligand  $\rightarrow$  Metall-Donierung, kombiniert mit einer sehr kleinen Rückdonierung aus.

Die Donorstärke des Arduengo-Carbens ist eine Folge des Ladungsausgleichs, den das  $\pi$ -System des Liganden dem durch seine Donierung Elektronendichte verlierenden Carbenatom zur Verfügung stellt. Dieser Mechanismus ist jedoch bei den Silylenen und Germylenen deutlich weniger wirksam. Ersetzt man den donierenden Charakter dieses  $\pi$ -Systems jedoch durch  $\sigma$ -Donoren, die im Falle der schwachen  $\pi$ -Bindungen bildenden höheren Homologen des Kohlenstoffs effektiver sind, so ist eine vergleichbare Wirkung zu erkennen. Dies ist das Funktionsprinzip der donorstabilisierten Gruppe 14 Komplexe. Es läßt sich, wie gezeigt, durch Anpassung der Liganden auf die Gruppe 13 ausdehnen, wodurch es möglich ist, Komplexe zu bilden, in denen beispielsweise ein Aluminiumatom als Donor fungiert. Dem Weg dieser Idee in die Gruppen 2 und 1 setzt jedoch die kleine Ionisierungsenergie vieler anderer Elemente ein Ende. In den Komplexen mit Liganden dieser Gruppen kommt es zu der gewohnten Bildung von Ionenpaaren.

Die obige Übersicht soll noch einmal zeigen, wie vielfältig und überraschend die von Übergangsmetallen und den Elementen der kleinen Hauptgruppen gebildeten Verbindungen sind. Die Rechenleistung moderner Computer und der hohe Entwicklungsstand quantenmechanischer Methoden ermöglichen es, die Strukturen und Energien solcher Verbindungen in sehr guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten zu berechnen. Außerdem stellen sie auch Werkzeuge zur Verfügung, die diesen Rechnungen zugrundeliegenden Wellenfunktionen und Elektronendichten im Sinne bewährter Modellvorstellungen zu interpretieren. Auch wenn jedes Modell die Gefahr der Simplifizierung in sich trägt, so erlaubt solches Modelle dennoch einen verbesserten Zugang zu den komplexen Resultaten der Quantenchemie.

In den letzten Jahren haben sich quantenchemische Arbeiten mehr und mehr der Ermittlung von Reaktionsprofilen zugewandt. Dies ist ein verständlicher Prozeß, da solche Reaktionsprofile einen unmittelbaren Nutzen für das Verständnis einer Reaktion und ihrer Verbesserungsmöglichkeiten haben. Dennoch gibt es auch im klassischen Bereich der quantenchemischen Forschung, nämlich der Analyse der Verhältnisse in den Molekülen selbst, noch viele offene Fragen und interessante Probleme.

## ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

<b>AIM</b>	atoms in molecules
<b>bipy</b>	2,2'-Bipyridyl
<b>CC</b>	coupled cluster
<b>CCD</b>	coupled cluster doubles
<b>CCSD</b>	coupled cluster singles and doubles
<b>CCSDT</b>	coupled cluster singles, doubles and triples
<b>CCSD(T)</b>	coupled cluster singles, doubles and estimated triples
<b>CDA</b>	charged decomposition analysis
<b>DF</b>	Dirac-Fock
<b>DFT</b>	Dichtefunktionaltheorie
<b>DME</b>	1,2-Dimethoxyethan
<b>ECP</b>	effective core potential
<b>HF</b>	Hartree-Fock
<b>HMPA</b>	Hexamethylphosphortriamid
<b>HOMO</b>	highest occupied molecular orbital
<b>HOMO-1</b>	second highest occupied molecular orbital
<b>KS</b>	Kohn-Sham
<b>KSO</b>	Kohn-Sham orbital
<b>LCAO</b>	linear combination of atomic orbitals
<b>LDA</b>	local density approximation
<b>LSDA</b>	local spin density approximation
<b>MEFIT</b>	multiple electron fit
<b>MO</b>	molecular orbital
<b>MP2</b>	Møller-Plesset Störungstheorie zweiter Ordnung
<b>MP4</b>	Møller-Plesset Störungstheorie vierter Ordnung
<b>NAO</b>	natural atomic orbital
<b>NBO</b>	natural bond orbital
<b>NHO</b>	natural hybrid orbital
<b>NICS</b>	nucleus independent chemical shift
<b>NLMO</b>	natural localised molecular orbital
<b>NPA</b>	natural population analysis
<b>OWSO</b>	occupancy weighted symmetric orthogonalization
<b>RHF</b>	restricted Hartree-Fock
<b>SCF</b>	self consistent field
<b>SEFIT</b>	single electron fit
<b><sup>t</sup>Bu-dab</b>	1,4-Di- <sup>t</sup> Butyl-1,4-diazabuta-1,3-dien
<b>TCSCF</b>	two configurations self consistent field
<b>TMEDA</b>	N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin
<b>UHF</b>	unrestricted Hartree-Fock
<b>WB</b>	Wood-Boring

# LITERATURVERZEICHNIS

- <sup>1</sup>B.J.Aylett,A.A.Tannahill, *Vacuum*, **35**,435(1985)
- <sup>2</sup>A.J.ArduengoIII,R.L.Harlow,M.Kline, *J.Am.Chem.Soc.* , **113**,361(1991)
- <sup>3</sup>E.Schrödinger, *Ann.Physik* , **79**,361(1926); **80**,437(1926); **81**,109(1926)
- <sup>4</sup>M.Born,J.R.Oppenheimer, *Ann.Physik*, **84**,457(1927)
- <sup>5</sup>D.R.Hartree, *Proc.CambridgePhil.Soc.* , **24**,89,111,426(1928)
- <sup>6</sup>W.Pauli, *Z.Physik* , **31**,765(1925)
- <sup>7</sup>J.C.Slater, *Phys.Rev.* , **34**,1293(1929); **35**,509(1930)
- <sup>8</sup>C.E.Eckart, *Phys.Rev.* , **36**,878(1930)
- <sup>9</sup>C.C.J.Roothaan, *Rev.Mod.Phys.* , **23**,69(1951)
- <sup>10</sup>G.G.Hall, *Proc.Roy.Soc.London* , **A205**,541 (1951)
- <sup>11</sup>S.F.Boys, *Proc.Roy.Soc.London* , **A200**,542(1950)
- <sup>12</sup>C.Møller,M.S.Plesset, *Phys.Rev.* , **46**,618(1934)
- <sup>13</sup>J.S.Binkley,J.A.Pople, *Int.J.QuantumChem.* , **9**, 229(1975)
- <sup>14</sup>R.J.Bartlett, *J.Phys.Chem.* , **93**,1697(1989)
- <sup>15</sup>K.Raghavachari,G.W.Trucks,M.Head-Gordon,J.A.Pople, *Chem.Phys.Lett.* , **157**,479 (1989)
- <sup>16</sup>P.Hohenberg,W.Kohn, *Phys.Rev.B* , **136**,864(1964)
- <sup>17</sup>A.D.Becke, *Phys.Rev.A* , **38**,3098(1988)
- <sup>18</sup>J.P.Perdew, *Phys.Rev.B* , **33**,8822(1986)
- <sup>19</sup>A.D.Becke, *J.Chem.Phys.* , **98**,5648(1993)
- <sup>20</sup>M.Dolg,U.Wedig,H.Stoll,H.Preuß, *J.Chem.Phys.* , **86**,866(1987)
- <sup>21</sup>P.J.Hay,W.R.Wadt, *J.Chem.Phys.* , **82**,270,284,299(1985)
- <sup>22</sup>J.H.Wood,A.M.Boring, *Phys.Rev.* , **B18**,2701(1978)
- <sup>23</sup>H.B.Schlegel, *Theor.Chim.Acta* , **66**,333(1984)
- <sup>24</sup>R.F.W.Bader, *Chem.Rev.* , **91**,893(1991)
- <sup>25</sup>R.J.Gillespie, *Can.J.Chem.* , **70**,742(1992)
- <sup>26</sup>A.E.Reed,L.A.Curtiss,F.Weinhold, *Chem.Rev.* , **88**,899(1988)
- <sup>27</sup>A.E.Reed,R.B.Weinstock,F.Weinhold, *J.Chem.Phys.* , **83**,735(1985)
- <sup>28</sup>J.P.Foster,F.Weinhold, *J.Am.Chem.Soc.* , **102**,7211(1980)



- <sup>29</sup>A.E.Reed,F.Weinhold, *J.Chem.Phys.* , **83**, 1736(1985)
- <sup>30</sup>S.Dapprich,G.Frenking, *J.Phys.Chem.* , **99**,9352(1995)
- <sup>31</sup>J.M.S.Dewar, *Bull.Soc.Chim.Fr.* , **18**,79(1951)
- <sup>32</sup>J.Chatt,L.A.Duncanson, *J.Chem.Soc.* , **1953**,2939(1953)
- <sup>33</sup>H.-W.Wanzlick,H.-J.Schönherr, *Angew.Chem.* , **80**,154(1968)
- <sup>34</sup>K.Öfele, *J.Organomet.Chem.* , **12**,P42(1968)
- <sup>35</sup>A.J. Arduengo III, H.V.R. Dias, R.L. Harlow, M. Kline , *J. Am. Chem. Soc.* , **114**, 5530 (1992)
- <sup>36</sup>M. Denk, R. Lennon, R. Hyashi, R. West, A.V. Belyakov, H.P. Verne, A. Haaland, M. Wagner,N.Metzler, *J.Am.Chem.Soc.* , **116**,2691(1994)
- <sup>37</sup>W.A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F.R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner, *Angew.Chem.* , **104**,1489(1992)
- <sup>38</sup>H.-W.Wanzlick, *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* , **1**,75(1962)
- <sup>39</sup>A.J.ArduengoIII,J.R.Goerlich,W.J.Marshall, *J.Am.Chem.Soc.* , **117**,2000(1995)
- <sup>40</sup>R.W.Alder,P.R.Allen,M.Murray,A.G.Orpen, *Angew.Chem.* , **108**,1211(1996)
- <sup>41</sup>D.A.Dixon,A.J.ArduengoIII, *J.Phys.Chem.* , **95**,4180(1991)
- <sup>42</sup>J.Cioslowski, *Int.J.QuantumChem.,Quant.Chem.Symp.* , **27**,309(1993)
- <sup>43</sup>A.J.ArduengoIII,H.V.R.Dias,D.A.Dixon,R.L.Harlow,W.T.Klooster,T.F.Koetzle, *J. Am.Chem.Soc.* , **116**,6812(1994)
- <sup>44</sup>C.Heinemann,W.Thiel, *Chem.Phys.Lett.* , **217**,11(1994)
- <sup>45</sup>C.Heinemann,W.A.Herrmann,W.Thiel, *J.Organomet.Chem.* , **475**,73(1994)
- <sup>46</sup>C.Heinemann,T.Müller,Y.Apeloig,H.Schwarz, *J.Am.Chem.Soc.* , **118**,2023(1996)
- <sup>47</sup>A.Bergner,M.Dolg,W.Küchle,H.Stoll,H.Preuss, *Mol.Phys.* , **80**,1431(1993).
- <sup>48</sup>M.Schindler,W.Kutzelnigg, *J.Chem.Phys.* , **76**,1919(1982)
- <sup>49</sup>Gaussian92,RevisionF.3,M.J.Frisch,G.W.Trucks,M. Head-Gordon,P.M.W.Gill,M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1992.
- <sup>50</sup>Gaussian94, RevisionC.2, M.J.Frisch, G.W.Trucks, H. B. Schlegel, P.M.W.Gill, B.G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski,

- ki, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.
- <sup>51</sup> M. Häser, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.*, **10**, 104 (1989).
- <sup>52</sup> Z. B. K. P. C. Vollhardt, *Organische Chemie, 1. Auflage*, 1267 (Weinheim, 1988)
- <sup>53</sup> P. v. R. Schleyer, P. K. Freeman, H. Jiao, B. Goldfuss, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 337 (1995).
- <sup>54</sup> V. I. Minkin, M. N. Glukhovtsev, B. Y. Simkin, *Aromaticity and Antiaromaticity* (New York, 1994).
- <sup>55</sup> P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. v. Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 6317 (1996).
- <sup>56</sup> D. Christen, S. H. Griffiths, J. Sheridan, *Z. Naturforsch. A*, **36**, 1378 (1981).
- <sup>57</sup> R. Fischer, Persönliche Kommunikation.
- <sup>58</sup> a) W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.*, **2**, 772 (1996); b) W. A. Herrmann, O. Runte, G. R. J. Artus, *J. Organomet. Chem.*, **501**, C1 (1995); c) W. A. Herrmann, K. Öfele, M. Elison, F. E. Kühn, P. W. Roesky, *J. Organomet. Chem.*, **480**, C7 (1994); d) K. Öfele, W. A. Herrmann, D. Mihalios, M. Elison, E. Herdtweck, W. Scherer, J. Mink, *J. Organomet. Chem.*, **459**, 177 (1993); e) A. J. Arduengo III, S. F. Gamper, M. Thamm, J. C. Calabrese, F. Davidson, H. A. Craig, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 572 (1995); f) A. J. Arduengo III, S. F. Gamper, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 4391 (1994); g) A. J. Arduengo III, M. Thamm, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 3625 (1994); h) A. J. Arduengo III, H. V. Rasika Dias, J. C. Calabrese, F. Davidson, *Inorg. Chem.*, **32**, 1541 (1993); i) A. J. Arduengo III, H. V. Rasika Dias, F. Davidson, R. L. Harlow, *J. Organomet. Chem.*, **462**, 13 (1993); j) A. J. Arduengo III, H. V. Rasika, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 9724 (1992); k) A. J. Arduengo III, M. Kline, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 9704 (1991).
- <sup>59</sup> A. J. Arduengo III, H. V. Rasika Dias, J. C. Calabrese, F. Davidson, *Organometallics*, **12**, 3405 (1993).
- <sup>60</sup> a) H. G. Raubenheimer, L. Lindeque, S. Cronje, *J. Organomet. Chem.*, **511**, 177 (1996); b) H. G. Raubenheimer, S. Cronje, P. J. Olivier, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1995**, 313 (1995);

- c) H.G. Raubenheimer, S. Cronje, P.H. van Rooyen, P. J. Olivier, J.G. Toerjen, *Angew. Chem.*, **106**,687(1994).
- <sup>61</sup> a) W. Carruthers in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (ed.: G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel), Pergamon Press, Oxford, 661(1982); b) W. Kirmse, *Carbene Chemistry, Vol. I*, Academic Press Inc., New York, 85(1971).
- <sup>62</sup> a) R. Aumann, E.O. Fischer, *Chem. Ber.*, **114**,1853(1981); b) G. Minghetti, L. Baratto, F. Bonati, *J. Organomet. Chem.*, **102**,397(1975); c) B. Cetinkaya, P. Dixneuf, M. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1974**,1827(1974).
- <sup>63</sup> a) M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.*, **86**,866(1987). b) D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta*, **77**,123(1990).
- <sup>64</sup> F. Weinhold, Persönliche Kommunikation.
- <sup>65</sup> a) T. Wagener, Diplomarbeit, Marburg **1995**; b) S. Huzinaga, M. Klobukowski, *Theochem* **1988**, 167,1.
- <sup>66</sup> ACES II, an ab initio program system written by J.F. Stanton, J. Gauss, J.D. Watts, W.J. Lauderdale and R.J. Bartlett, University of Florida, Gainesville, FL 1991.
- <sup>67</sup> S. Vyboishchikov, *Quantenchemische Berechnungen von Carben-, Carbin- und Silylenkomplexen von Übergangsmetallen, Dissertation*, Marburg/Lahn(1996).
- <sup>68</sup> D. Cremer, E. Kraka, *Angew. Chem.*, **96**,612(1984).
- <sup>69</sup> G. Schmid, E. Welz, *Angew. Chem.*, **89**,823(1977).
- <sup>70</sup> G. Müller, C. Leis, D.L. Wilkinson, H. Handwerker, C. Zybilla, *Organometallics*, **11**,514(1992) und dort zitierte Literatur.
- <sup>71</sup> R. Probst, C. Leis, S. Gamper, E. Herdtweck, C. Zybilla, N. Auner, *Angew. Chem.*, **103**,1155(1991).
- <sup>72</sup> H. Behrens, M. Moll, E. Sixtus, G. Thiele, *Z. Naturforsch., Teil B*, **32**,1109(1977).
- <sup>73</sup> T.H. Cymbaluk, R.D. Ernst, *Inorg. Chem.*, **19**,2381(1980).
- <sup>74</sup> a) M. M. Schulte, E. Herdtweck, G. Raudaschl-Sieber, R. A. Fischer, *Angew. Chem.*, **108**,489(1996). b) R. A. Fischer, M. M. Schulte, J. Weiß, L. Zsolnai, A. Jacobi, G. Huttner, G. Frenking, C. Boehme, S. F. Vyboishchikov, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, akzeptiert(1998). c) M. M. Schulte, *Promotionsarbeit*, München(1996). d) J. Weiß, *Promotionsarbeit*, Heidelberg(1997).
- <sup>75</sup> a) J. Weiß, D. Stetzkamp, B. Nuber, R. A. Fischer, C. Boehme, G. Frenking, *Angew. Chem.*, **109**,95(1997). b) Ref. 74d).

- <sup>76</sup>Die MP2 Ergebnisse zu  $(\text{CO})_5\text{W-AlCl}(\text{NH}_3)_2$  und  $(\text{CO})_5\text{W-AlH}(\text{NH}_3)_2$  wurden von Sergei Vyboishchikov berechnet.
- <sup>77</sup>P.J.Hay, W.R.Wadt, *J.Chem.Phys.*, **82**, 299 (1985).
- <sup>78</sup>a) M.Dolg, U.Wedig, H.Stoll, H.Preuss, *J.Chem.Phys.*, **86**, 866 (1987). b) A.Bergner, Arbeitsbericht **1990**. c) M.Kaupp, P.v.R.Schleyer, H.Stoll, H.Preuss, *J.Chem.Phys.*, **94**, 1360 (1991). d) Ref.47. e) W.Kuechle, M.Dolg, H.Stoll, H.Preuss, *Mol.Phys.*, **74**, 1245 (1991). f) A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.*, **80**, 1431 (1993).
- <sup>79</sup>E.Riedel, *Anorganische Chemie, 2.Auflage*, 163, Berlin **1990**.
- <sup>80</sup>R.A.Fischer et.al., in Vorbereitung.
- <sup>81</sup>P.Pyykkö, *Chem.Rev.*, **88**, 563 (1988).
- <sup>82</sup>a) U.Pidun, G.Frenking, *Organometallics*, **14**, 5325 (1995). b) U.Pidun, G.Frenking, *J. Organomet.Chem.*, **525**, 269 (1996).
- <sup>83</sup>U.Pidun, G.Frenking, Nichtpublizierte Resultate.